

UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI NAPOLI FEDERICO II



FACOLTÀ DI MEDICINA E CHIRURGIA

DIPARTIMENTO DI SANITÀ PUBBLICA

Dottorato di ricerca in Sanità Pubblica e Medicina Preventiva

XXX ciclo

TESI DI DOTTORATO

**GLI IDROCARBURI POLICICLICI AROMATICI: VALUTAZIONE DELL'IMPATTO
AMBIENTALE DEL FIUME TEVERE NEL MAR MEDITERRANEO.**

Relatore

Prof. Paolo Montuori

Candidata

Dott.ssa Fatima Garzonio

INDICE

CAPITOLO 1

INTRODUZIONE

Pag. 4

1.1 Il Tevere e il suo bacino idrografico

Pag. 4

1.2 Attività industriale della Piana del Tevere

Pag. 6

1.3 Inquinamento del Fiume Tevere

Pag. 8

1.4 Idrocarburi Policiclici Aromatici (IPA): caratteristiche generali

Pag. 11

1.4.1 Proprietà chimico-fisiche degli IPA

Pag. 13

1.4.2 Origine e fonti di contaminazione degli IPA

Pag. 14

CAPITOLO 2

OBIETTIVI

Pag. 17

2.1 Obiettivi generali

Pag. 17

2.2 Obiettivi specifici

Pag. 18

CAPITOLO 3

MATERIALI E METODI

Pag. 19

3.1 Punti di campionamento e raccolta dei campioni

Pag. 19

3.2 Estrazione ed analisi degli IPA nella fase particolato sospeso (SPM)

Pag. 21

3.3 Estrazione ed analisi degli IPA nella fase disciolta (DP)

Pag. 22

3.4 Estrazione ed analisi degli IPA nel sedimento

Pag. 22

3.5 Analisi strumentale

Pag. 23

3.6 Controllo di qualità

Pag. 24

3.7 Analisi statistica e calcolo degli IPA immessi

Pag. 24

CAPITOLO 4

RISULTATI E DISCUSSIONE **Pag. 26**

4.1 Concentrazione totale degli IPA *Pag. 26*

4.1.1 Concentrazione totale degli IPA nella fase disciolta *Pag. 30*

4.1.2 Concentrazione degli IPA nel particolato sospeso *Pag. 31*

4.1.3 Concentrazione totale degli IPA nel sedimento *Pag. 32*

4.2 Variazioni stagionali e spaziali dell'inquinamento da IPA *Pag. 34*

4.3 Origine degli IPA nel fiume Tevere *Pag. 37*

4.4 Valutazione del rischio ecologico dei sedimenti *Pag. 41*

CAPITOLO 5

CONCLUSIONI. **Pag. 45**

BIBLIOGRAFIA **Pag. 47**

CAPITOLO 1

INTRODUZIONE

1.1 Il Tevere e il suo bacino idrografico

Il fiume Tevere (l'antico Albula dei Romani) nasce nell'Appennino Tosco Emiliano dal Monte Fumaiolo, ad un'altezza di 1.268 metri s.l.m da due sorgenti, distanti 10 metri l'una dall'altra, denominate "Le Vene". Il Tevere attraversa un territorio che percorre ben 6 regioni: nasce in Emilia-Romagna, attraversa la porzione centro-orientale della Toscana, l'Umbria e, dopo le Marche e l'Abruzzo, giunge nel Lazio. Attraversa la città di Roma e sfocia nel Mar Tirreno, per una lunghezza complessiva di 409 km.

Il Tevere è il terzo bacino peninsulare per lunghezza (dopo il Po e l'Adige), secondo al Po per l'ampiezza del bacino idrografico con 17.375 km², compresa tra le latitudini nord 43° 47' 44'' (M.te Castelveccchio 1.254 m. s.l.m.) e 41° 40' 44'' (foce di Fiumara Grande) e le longitudini di 11° 37' 31.4'' e 13° 26' 25.4'' est Greenwich. Infine, con 230 m³/s circa di portata media annua alla foce è il terzo corso d'acqua italiano per volume di trasporto (dopo il Po e il Ticino).

Lungo il suo corso il fiume incontra 335 comuni con una popolazione complessiva residente di circa 4,5 milioni di abitanti, di cui oltre l'80% residenti nella provincia di Roma. Il Tevere, infatti, percorre 4 km in Emilia-Romagna ed entra in Toscana dove bagna Pieve Santo Stefano e scorre lungo Sansepolcro. Tra queste due località agli inizi degli anni '70 è stata costruita una diga (creando un enorme bacino, denominato Lago di Montedoglio) utilizzata sia per l'irrigazione dei paesi circostanti sia per regolare il flusso del Tevere. Il Fiume percorre la Val Tiberina, un'ampia

conca fluviale a quota 320 m che si estende da Montedoglio fino alla località Santa Lucia. Entra poi in territorio umbro, in provincia di Perugia, dove bagna Città di Castello e Umbertide. Questa zona viene denominata “Alta Valle del Tevere” e costituisce, dal punto di vista geografico, sociale ed economico, un unico bacino nel quale vivono 109.000 abitanti circa, di cui 31.000 nella parte toscana e 78.000 in quella umbra. È qui che il Tevere riceve da sinistra il primo dei suoi affluenti importanti, il Chiascio. Nei pressi di Marsciano, invece, si immette uno degli affluenti di destra, il Nestore, che nasce a Monteleone d’Orvieto, in Provincia di Terni ed attraversa alcuni comuni della Provincia di Perugia.

Il Tevere attraversa quindi la valle umbra situata tra Todi ed Orvieto e percorre la stretta gola del Forello (lunga 17 Km con 37 m di dislivello), luogo molto impervio e scarsamente antropizzato che costituisce il cuore del Parco fluviale del Tevere. In quest’area protetta, le acque del Fiume incontrano il lago artificiale di Corbara. Poco dopo, non lontano da Orvieto, il Fiume riceve il principale affluente di destra, il Paglia, lungo circa 86 km, con un regime prevalentemente torrentizio. Ad Orte riceve, lungo la riva sinistra, riceve le acque del Nera, il suo maggior affluente.

Con un alveo largo fino a 200 m, il Tevere entra nel territorio laziale, nelle province di Viterbo, Rieti e Roma, finché, giunto in Sabina, riceve da sinistra le acque del Farfa all’interno della riserva naturale di Nazzano Tevere-Farfa. Attraversa Roma, ricevendo le acque del fosso Valchetta, del fosso Acqua Traversa o Crescenza e di altri piccoli affluenti. In questo territorio riceve anche le acque del Fiume Aniene, il quale rientra tra i grandi fiumi della regione Lazio. L’Aniene attraversa la zona occidentale di Roma: S. Angelo Romano, Montecelio, Bagni Albule, Rocca Priora, Maschio delle Faete, Monte Cavo, Marino e Ciampino. Il percorso del Tevere, attraversando il nucleo urbano della città, ha creato due grandi anse principali. La prima è compresa tra Ponte Flaminio e Ponte del Risorgimento, la seconda, tra Ponte Cavour e l’Isola Tiberina, delimitando l’area del Campo Marzio, zona densamente popolata nell’antica Roma.

Dal Ponte Marconi al Ponte di Mezzocammino, si riversano il fosso Vallerano e il fosso della Magliana. In questi ultimi chilometri si riscontrano terreni agricoli, impianti sportivi, borghi con insediamenti artigianali, cantieri navali, insediamenti industriali, l'ippodromo di Tor di Valle, il depuratore di Roma Sud. Dal ponte di Mezzocammino a Capo due Rami, sulla riva sinistra del Tevere, sono presenti numerosi insediamenti abitativi che attualmente costituiscono veri e propri quartieri (Vitinia, Centro Giano, Acilia, Villaggio San Francesco, Infernetto, Dragoncello), alternati a campi coltivati sugli argini del fiume. In questo tratto, il Consorzio di Bonifica Tevere e Agro Romano preleva le acque per alimentare i canali di irrigazione a servizio delle coltivazioni dell'esteso territorio consortile. Per quanto riguarda gli affluenti, lungo questo tratto il Tevere riceve alla sua sinistra le acque del fosso di Spinaceto, dove circa il 30% della superficie del bacino è lasciato a pascolo ed il rimanente è coltivato a seminativo. Riceve, poi, le acque del fosso Galeria e del fosso di Malafede, dove una parte del bacino è coperta da boschi, una è lasciata al pascolo ed il rimanente è coltivato a vigneto ed a seminativo.

Prima di incontrare il Mar Tirreno, il fiume Tevere si biforca in due canali che racchiudono un isolotto, chiamato Isola Sacra, lungo le cui sponde si rinvenivano numerose attività industriali quali rimessaggi e cantieri navali. Nell'ultimo tratto che costituisce il corso naturale del Tevere, si trova il canale principale di Fiumara Grande, località situata presso l'abitato di Ostia, che raggiunge il mare a Sud dell'Isola, mentre il canale di Fiumicino raggiunge il mare a Nord dell'Isola.

1.2 Attività industriale della valle del Tevere

Uno dei motivi fondamentali che lega lo sviluppo di numerose civiltà nei pressi dei fiumi è l'utilizzo che si fa delle acque per molteplici attività agricole ed industriali. Nel caso del Tevere, le principali attività produttive sono collegate ai territori che il Fiume incontra. In Alta Valle del Tevere, attività di particolare importanza è la coltivazione del tabacco. I settori produttivi principali

sono, inoltre, caratterizzati da industrie manifatturiere del vestiario; lavorazione del legno, carta e cartone, ceramica. A valle del fiume Tevere, l'area compresa tra il Comune di Marsciano e l'Alto Tevere costituisce una zona di particolare interesse agricolo. I settori produttivi principali risultano quelli della lavorazione granaglie, vestiario, ceramiche e materiali per l'edilizia. Nella zona in cui l'affluente Chiascio incontra il Tevere vi è un forte sviluppo di agricoltura, ne consegue un fabbisogno irriguo elevato. Successivamente nel Tevere convergono altri due affluenti: il Trasimeno e il Nestore, nel tratto tra Perugia e Corbara, anche qui è presente un forte utilizzo dell'acqua per l'irrigazione. In Valle Umbra le aree industriali si sviluppano lungo le principali vie di comunicazione nei Comuni di Bastia e Assisi. I settori produttivi principali sono quelli della lavorazione e trasformazione dei metalli, l'industria alimentare, tessile e lavorazione del tabacco. Nell'Eugubino-Gualdese sono localizzati agglomerati produttivi industriali: lavorazione e trasformazione dei metalli, della produzione di cemento, calce e gesso, delle ceramiche.

I più importanti centri manifatturieri del bacino sono ubicati nella fascia orientale della Valle Umbra, e descrivono un allineamento quasi continuo tra Bastia e Campello sul Clitunno e un nucleo più a sud in prossimità di Spoleto. I settori maggiormente sviluppati sono quello delle confezioni di articoli di vestiario e delle industrie tessili, della produzione di mobili e lavorazione del legno, della produzione e lavorazione dei prodotti in metallo, dell'industria del tabacco. La Conca Ternana è sede dei principali sistemi industriali della regione. I settori produttivi di maggiore rilevanza sono la produzione, lavorazione e trasformazione dei metalli e il settore chimico.

Infine, il Fiume Aniene, prima di confluire nel Tevere, percorre una zona in cui è possibile osservare una marcata presenza di industrie idroelettriche e di impianti di potabilizzazione, legati soprattutto all'approvvigionamento idrico della città di Roma da parte dell'ACEA (Azienda Comunale Energia e Ambiente). Nell'ultimo tratto, sino a giungere alla foce, si evidenzia un marcato uso delle acque per l'irrigazione dei campi.

Come si evince, quindi, le acque del Tevere sono sfruttate per molteplici scopi. È per tale ragione che diventa necessario il controllo amministrativo, con concessioni rilasciate dall'Ente pubblico. La legge di riferimento, infatti, è il Testo Unico sulle acque e sugli impianti elettrici, approvato con Regio Decreto n.1775 dell'11 dicembre 1933, il quale ha aperto la strada alle grandi opere di realizzazione di bacini sui fiumi. Nel 1993 e 1994 la normativa è stata abrogata dal Decreto Legislativo n.275/93 e la legge n.36 del 5 gennaio 1994. Le concessioni, invece, vengono rilasciate rispettivamente dal Ministero dei Lavori Pubblici e dalle regioni. a seconda che abbiano per oggetto piccole o grandi derivazioni.

Attualmente è stato valutato che sull'intero bacino del Fiume Tevere sono state date 1123 concessioni di tipo irriguo, 353 di tipo industriale, 181 di tipo potabile e 46 di tipo ittigenico (Autorità di Bacino del Fiume Tevere 1999). Ciò evidenzia che vi è prevalenza nello sfruttamento delle acque per irrigamento, che, tuttavia, nella maggior parte dei casi è di tipo dissipativa, cioè, con assenza quasi totale della restituzione dell'acqua prelevata.

1.3 Inquinamento del Fiume Tevere

Il fiume Tevere presenta una qualità pessima delle acque tanto da essere considerato il fiume più inquinato tra i venti corsi d'acqua più lunghi d'Italia monitorati da Legambiente. Le cause più frequenti sono: pesca illegale, mancata depurazione degli scarichi civili ed industriali, furto di ghiaia e inerti dagli alvei del fiume, opere idrauliche non a norma, abusivismo edilizio, captazione delle acque. Il fiume riceve grossi carichi di inquinanti provenienti dai molteplici agglomerati industriali che incontra lungo il suo percorso e dai reflui urbani dei comuni che attraversa. In alcune aree, inoltre, non sono presenti idonei trattamenti di depurazione di scarichi civili ed industriali, con sversamenti di sostanze inquinanti e tossiche direttamente nel corso del Tevere oppure nei suoi affluenti.

L'inquinamento mostra una situazione che va peggiorando man mano che il fiume entra dentro la città di Roma. A Orte e a Civitavecchia il valore degli indici di inquinamento è ancora sufficiente, ma già a Castel Giubileo, prima della confluenza con l'Aniene, il Tevere diventa scadente: quest'ultimo tratto del Tevere, infatti, viene sbarrato dalla diga di Castel Giubileo, dove il tasso di inquinamento aumenta notevolmente con il crescente sfruttamento delle sue acque per le attività agricole, urbane ed industriali. La qualità dell'acqua del Tevere peggiora drasticamente dopo la confluenza con il suo principale affluente, il Fiume Aniene, nella città di Roma. Il Tevere, infatti, riceve una notevole quantità di acque contaminate proprio dall'Aniene, che, a sua volta riceve scarichi di attività urbane ed industriali prima di confluire nel Tevere. All'altezza di ponte Cavour, nell'area compresa fra Castel Sant'Angelo, il Mausoleo d'Augusto e piazza del Popolo, lo stato delle acque risulta pessimo; al ponte di Mezzocamino, zona sud di Roma, altezza raccordo, la qualità torna scadente ed infine di nuovo pessima a Ponte Galeria.

Il Tevere attraversa completamente la città di Roma, con i suoi 2,7 milioni di abitanti, prima di sfociare nel Mar Tirreno. La zona, fortemente urbanizzata, pur possedendo impianti comunali di trattamenti di depurazione delle acque, tuttavia non riesce a rimuovere l'intero carico di inquinanti e, di conseguenza, questo fiume riceve grandi quantità di reflui non completamente trattati e di liquami dalla zona urbana.

L'elevato stato di inquinamento delle acque del fiume rende difficile stabilire un equilibrio biologico tra le diverse componenti biotiche, impedendo, quindi, fenomeni naturali di autodepurazione.

Il Fiume Tevere esercita un impatto rilevante sul Mar Tirreno: le sue acque rappresentano circa il 20% della quantità totale di acque dolci che si sversano nel medesimo Mare. Le acque del Tevere sfociano in mare assumendo la forma di pennacchi, il cui movimento e la dispersione sono strettamente influenzati dalla portata fluviale, dall'azione dei venti e dalle correnti costiere.

Molteplici fattori condizionano l'ecosistema foce e, di conseguenza, influenzano anche la distribuzione degli inquinanti che il fiume trasporta in mare. A livello della foce, infatti, le relazioni tra acqua dolce e salata sono condizionate dal livello dei due corpi idrici e dalla pendenza dell'alveo, se a corrente lenta o a corrente veloce. Da ciò dipendono anche le interrelazioni che avvengono alla foce tra le acque salate e gli inquinanti trasportati dalle acque del Tevere, che, a causa di alcuni fattori come la forma e l'ampiezza della foce e le maree, tendono a risalire il corso del fiume formando il cuneo salino che avviene quando l'acqua salata, più densa, viene richiamata dal mare negli acquiferi costieri. Ciò avviene soprattutto in alcuni periodi dell'anno, se si abbassa il livello della falda di acqua dolce, oppure se si innalza il livello medio del mare. A causa di questa intrusione di acqua di mare salata nell'ultimo tratto del Tevere, si instaura una netta struttura a due strati e in queste condizioni, è possibile evidenziare un forte incremento di concentrazione di alcuni inquinanti nelle acque più profonde, rispetto alle concentrazioni dovute ai soli processi di diluizione, quando cioè non si verifica l'intrusione salina.

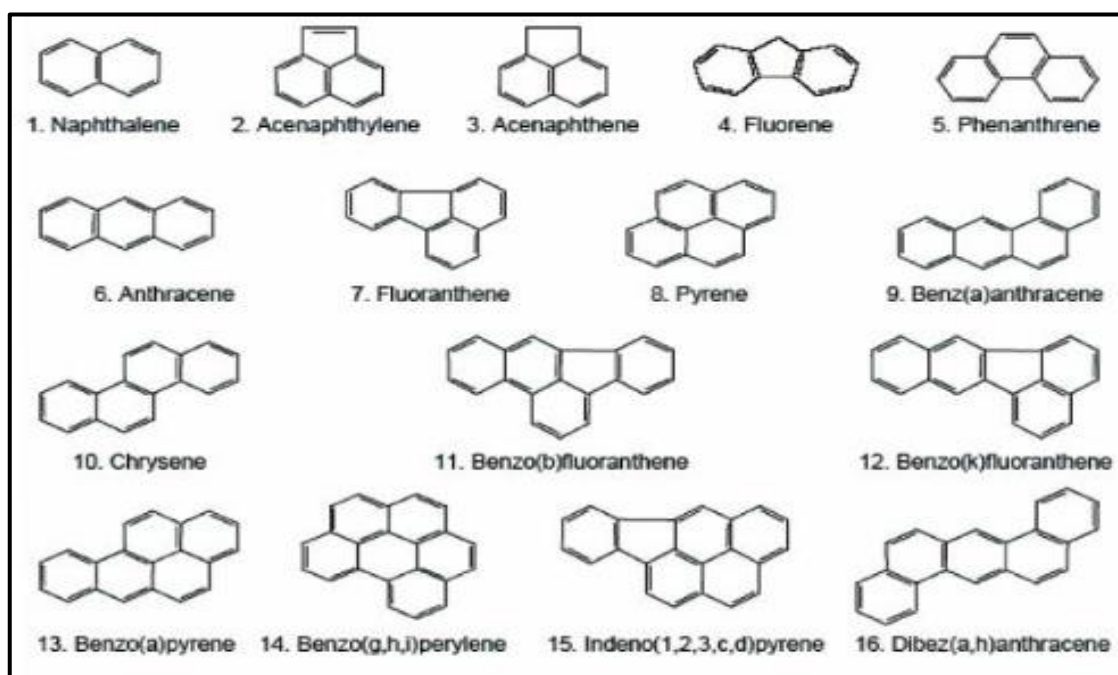
Nel canale di Fiumicino, all'altezza di via Portuense, sono ubicati gli scarichi dell'Aeroporto Leonardo da Vinci ed i dilavamenti dell'area aeroportuale. In corrispondenza della foce di Fiumara Grande vengono scaricate, a circa 350 m a monte della foce, le acque reflue provenienti dal depuratore di Ostia e di Fregene nel torrente Arrone. Nonostante le varie misure adottate per ridurre l'impatto delle attività umane sull'ecosistema Tevere, lo scarico illegale delle acque reflue persiste. Una delle cause dell'aumento dell'inquinamento nella zona costiera durante la stagione estiva è data dall'aumento della popolazione che in poche settimane passa da circa 300.000 abitanti residenti a 1.500.000 di abitanti, in aggiunta a tutte le persone che si recano al mare per una sola giornata nel fine settimana. È facile intuire che notevoli quantità di liquami domestici vanno a sovraccaricare improvvisamente le fognature ed i depuratori (laddove sono presenti) o direttamente il corso del Tevere.

1.4 Idrocarburi Policiclici Aromatici (IPA): caratteristiche generali.

Tra i principali inquinanti del fiume Tevere particolare rilevanza assumono gli idrocarburi policiclici aromatici (IPA).

Gli IPA costituiscono un'ampia classe di composti organici. La loro struttura è caratterizzata dalla presenza di anelli aromatici e non aromatici contenenti 5 o 6 atomi di carbonio, condensati in un'unica struttura con disposizione angolare e/o lineare (Figura 1). Il numero di anelli determina le loro caratteristiche chimiche e chimico - fisiche, nonché tossicologiche. Gli IPA sono introdotti nell'ambiente attraverso svariati percorsi e si ritrovano sotto forma di particolato e di vapore libero, quest'ultimo, talvolta, adsorbito su particolato atmosferico.

Fig. 1 I 16 IPA prioritari secondo l'US-EPA



L'interesse scientifico per questa classe di composti è dovuto alla loro genotossicità, essendo inquinanti mutagenici. L'United States Environmental Protection Agency (EPA) e la World Health Organization (WHO) hanno identificato, all'interno di questa classe, 16 composti definiti "inquinanti prioritari" (Tabella 1). Si tratta di un gruppo specifico di IPA che si ritrovano generalmente nell'aria, nel suolo e nell'acqua. Ciò che varia in funzione dell'origine (emissione di

motori diesel o a benzina, sigarette, inceneritori) è lo stato fisico (fase gassosa o fase particellare) e la distribuzione dei 16 IPA, tanto da poter identificare IPA come markers caratterizzanti un evento o un sito.

Tabella 1: I 16 IPA definiti “priority pollutants” dall’US-EPA classificati in base alla cancerogenicità per l’uomo (IARC, 2009).

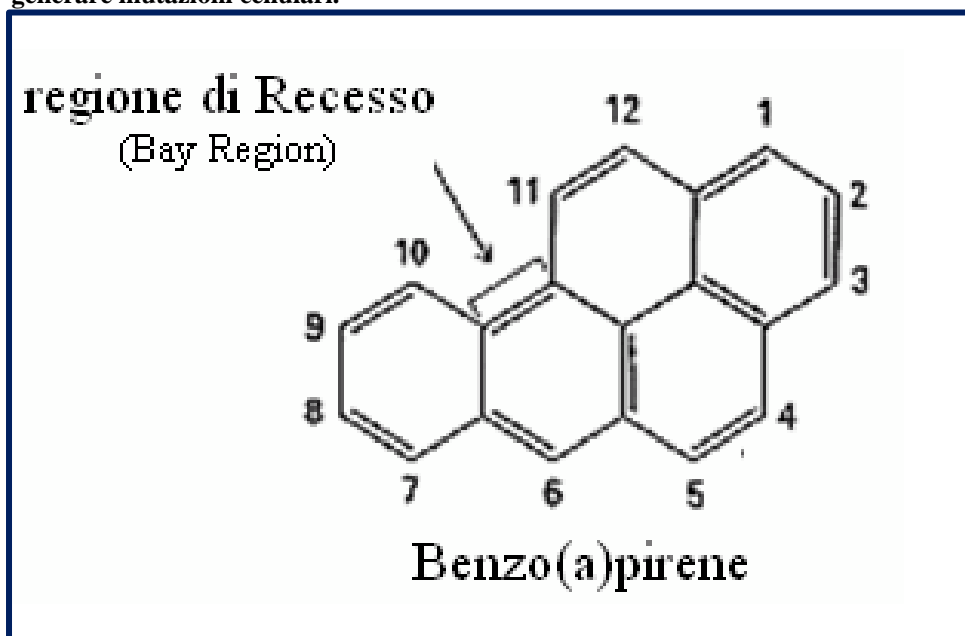
IPA “Priority Pollutants” (US-EPA)	CANCEROGENO PER L’UOMO (IARC, 2008)
Benzo[a]pirene	1
Dibenzo[ah]antracene	2A
Benzo[a]antracene	2B
Benzo[b]fluorantene	2B
Benzo[k]fluorantene	2B
Crisene	2B
Indeno[123-cd]pirene	2B
Benzo[ghi]perilene	
Antracene	
Acenaftene	
Acenaftilene	
Fluorantene	
Fluorene	
Naftalene	
Fenantrene	
Pirene	

1 = cancerogeno dimostrato per l’uomo, 2A = cancerogeno probabile per l’uomo, 2B = cancerogeno possibile per l’uomo.

L’Agenzia per la Ricerca sul Cancro, inoltre, ha classificato gli IPA in base alla loro cancerogenicità (IARC, 2009) correlata alla presenza di quattro o più anelli aromatici da cui prendono origine metaboliti quali i diidrodiolepossidi, nei quali il gruppo tossicologicamente attivo è collocato nella cosiddetta “bay region”, cioè l’ansa che si forma dalla fusione angolare di

tre anelli aromatici (Figura 2). Tali metaboliti rappresentano composti instabili facilmente idrolizzabili a tetrolti in grado di legarsi alla catena del DNA.

Fig.2 Bay Region tipica di molti idrocarburi policiclici aromatici: a questa struttura, associata alla presenza di radicali diidrodiolepossidici, è attribuita la capacità di generare mutazioni cellulari.



1.4.1 Proprietà chimico-fisiche degli IPA

Risulta importante conoscere le proprietà chimico-fisiche degli IPA per avere informazioni circa la loro reattività e distribuzione nell'ambiente. Sono composti solidi a temperatura ambiente e hanno punti elevati di ebollizione e di fusione, bassa tensione di vapore. Proprio per questa caratteristica spesso gli IPA in atmosfera sono associati con il particolato. A basse temperature gli IPA aventi peso molecolare più elevato (almeno più di 4 anelli), caratterizzati da una bassa tensione di vapore, tendono a condensare rapidamente e ad essere adsorbiti dalla superficie delle particelle, mentre quelli a basso peso molecolare (3 anelli), caratterizzati da elevata tensione di vapore, rimangono parzialmente nella fase di vapore. In atmosfera, quindi, gli IPA ad elevato peso molecolare si ritrovano legati al particolato, mentre quelli a basso peso molecolare possono trovarsi anche in fase gassosa.

Per quanto riguarda le caratteristiche chimico-fisiche in acqua, gli IPA presentano mediamente una solubilità piuttosto bassa che tende a diminuire con l'aumento del peso molecolare, per cui gli IPA con più di quattro anelli si trovano sempre legati alle sostanze particellari, mentre gli IPA a basso peso molecolare possono anche trovarsi in soluzione nei sistemi acquosi.

Nei sedimenti e nei suoli, infine, gli IPA risultano molto più resistenti ai processi di degradazione ad opera di batteri e a quelli dovuti all'esposizione ad agenti atmosferici e alla luce.

1.4.2 Origine e fonti di contaminazioni degli IPA

Gli IPA sono introdotti nell'ambiente attraverso tre principali tipologie di processi: si possono formare durante la combustione incompleta o la pirolisi di materiali organici (origine pirogenica), durante la lenta maturazione della materia organica (origine petrogenica), e attraverso biosintesi de novo da parte di alcuni batteri (biogenesi).

Gli IPA di origine pirogenica si generano durante la combustione incompleta o la pirolisi di sostanza organica. I meccanismi di formazione non sono ancora ben chiari, ma si può ipotizzare che, quando la pirolisi avviene ad alte temperature (650-900 °C) e in carenza di ossigeno, la formazione degli IPA sia favorita; infatti, generalmente, con il diminuire del rapporto ossigeno-combustibile si ha un incremento della loro velocità di formazione, dovuto alla ripolimerizzazione di frammenti di idrocarburo che si formano durante il processo noto come cracking (frammentazione in numerose parti delle molecole ad alto peso molecolare del combustibile).

Gli IPA di origine petrogenica rappresentano una frazione variabile della composizione chimica dei combustibili fossili. Questo tipo di origine implica una formazione diagenetica caratterizzata da temperature relativamente basse (100-150°C) e tempi di formazione su scala geologica (milioni di anni). Carbone, petrolio grezzo e scisti bituminosi contengono elevate

concentrazioni di questi composti (WHO, 1998): basti pensare che lo sversamento accidentale di petrolio rappresenta la principale fonte di IPA nel comparto acquatico su scala globale.

Gli IPA di origine biogenica sono, infine, quei composti formati in tempi recenti tramite biosintesi de novo o tramite diagenesi a partire da precursori di origine biologica. La biosintesi de novo di IPA da parte di batteri aerobi o anaerobi, funghi o piante è controversa. In molti casi in cui essa viene riportata, l'accumulo di IPA negli organismi che si presumono averli sintetizzati può essere attribuito a sorgenti esterne. La diagenesi rapida di alcuni IPA si ha quando composti come terpeni, chinoni e altri policiclici, per lo più pigmenti vegetali, sono esposti a condizioni di tipo riducente. Un chiaro esempio di questo tipo di origine è rappresentato dal perilene, per cui la formazione in situ all'interno di sedimenti anossici è considerata essere la maggiore sorgente, soprattutto in strati sub-superficiali, non influenzati da apporti di tipo pirogenico.

Le fonti di contaminazione degli IPA possono essere distinte in naturali ed antropiche. Le fonti di origine naturale sono dovute ad eruzioni vulcaniche, incendi boschivi ed in minima parte dall'azione di alcuni batteri. Le fonti antropiche sono dovute, invece, a combustione di prodotti fossili, combustione di sostanze organiche come il legno, la cellulosa ed il tabacco; fumi di scarico di motori a scoppio, in particolar modo quelli provenienti da motori a diesel; incenerimento di rifiuti solidi urbani; impianti di produzione di energia elettrica.

Le fonti di emissione degli IPA possono essere inoltre classificate in mobili e stazionarie. Appartengono alla prima classe il traffico aereo, nautico e ferroviario oltre a quello di veicoli a motore su strada, che nelle aree urbane rappresenta spesso la fonte prevalente di IPA. Tutti i motori a combustione interna hanno diverse caratteristiche di emissione degli IPA che dipendono dalla temperatura del motore, carico, carburante, velocità, età e stato di manutenzione (Commissione europea, 2001). L'uso di convertitori catalitici ha effetti significativi sulla riduzione della concentrazione di IPA nei gas di scarico.

Tra le fonti di emissione stazionarie si possono annoverare gli impianti di produzione di alluminio, ferro e acciaio, gli impianti di riscaldamento e quelli di incenerimento dei rifiuti solidi urbani.

Gli impianti di riscaldamento producono una parte consistente degli IPA immessi in atmosfera. Ciò si verifica soprattutto nei Paesi in cui si fa ancora un massiccio uso di carbone e legna per il riscaldamento. Attualmente invece, nei Paesi industrializzati, sia l'impiego di gas per il riscaldamento domestico che l'utilizzo di sistemi di abbattimento (come alcuni catalizzatori) hanno consentito una riduzione delle loro emissioni dagli impianti di riscaldamento.

Sebbene sia possibile un'origine naturale degli IPA, dovuta a incendi naturali, eruzioni vulcaniche, diagenesi, è largamente accettata l'idea che l'origine antropica sia la più importante. Tale tesi trova conferma nell'aumento dei flussi di sedimentazione annuali di tali composti rilevati nei sedimenti di laghi di alta quota europei.

CAPITOLO 2

OBIETTIVI

2.1 Obiettivi generali

L'obiettivo principale del progetto di dottorato è stato la valutazione dell'impatto ambientale del fiume Tevere nel Mar Tirreno e, quindi, nel Mar Mediterraneo da Idrocarburi Policiclici Aromatici (IPA) mediante la loro caratterizzazione e quantificazione nell'acqua e nel sedimento del fiume e del suo estuario.

Il fiume Tevere suscita elevato interesse da parte delle autorità per il consistente livello di inquinamento presente nelle sue acque. Ad oggi non sono presenti in letteratura lavori di spessore scientifico tale da descrivere l'evidente stato di dissesto ambientale in cui il fiume versa. Considerando che il Tevere sfocia nel Mar Mediterraneo risulta opportuno uno studio che valuti gli effetti dannosi dei suoi inquinanti sia sulle risorse biologiche sia sull'intero ecosistema marino.

La ricerca degli IPA, tra gli inquinanti organici delle acque del fiume Tevere, ha destato negli ultimi tempi peculiare interesse, soprattutto a causa delle loro proprietà cancerogene e mutagene. In ambiente acquatico gli IPA possono essere introdotti attraverso percorsi diversi derivanti da processi naturali ed antropici. Il contributo antropico ha provocato un significativo accumulo di IPA a causa dei processi di combustione incompleta, perdite di petrolio, scarichi di acque reflue domestiche e industriali, ricaduta atmosferica dei gas di scarico dei veicoli ed emissioni industriali. Sono, inoltre, un gruppo di contaminanti liposolubili, pertanto risulta importante determinarli negli ecosistemi acquatici. Negli ambienti fluviali e marini infatti tali composti possono degradarsi in superficie attraverso processi di fotossidazione, ed in acque profonde e sedimenti, attraverso il metabolismo microbico.

Lo studio degli IPA in ecosistemi acquatici, dunque, riveste grande importanza in quanto queste aree sono biologicamente attive e minacciate da notevoli immissioni di inquinanti.

2.2 Obiettivi specifici

La valutazione dell'inquinamento del Mar Mediterraneo da IPA derivanti dal Fiume Tevere è stata effettuata secondo i seguenti obiettivi specifici:

- a) valutazione dell'impatto degli IPA del Fiume Tevere nel Mar Tirreno e nel Mar Mediterraneo, attraverso la quantificazione degli IPA totali in diversi punti di campionamento effettuati lungo il corso del fiume Tevere e nei pressi del suo estuario;
- b) studio della dispersione geografica nel Mar Tirreno e quindi nel Mar Mediterraneo dell'input di IPA del Fiume Tevere, attraverso le variazioni di concentrazione di IPA rilevate in punti di campionamento scelti nella zona antistante la foce, secondo la direzione sud-est, sud, sud-ovest rispetto all'estuario del Tevere;
- c) studio delle variazioni stagionali dell'inquinamento di IPA del Fiume Tevere nel Mar Tirreno e quindi nel Mar Mediterraneo, attraverso le concentrazioni degli IPA rilevate nei diversi siti di campionamento scelti, in quattro campagne di campionamento effettuate nelle diverse stagioni dell'anno;
- d) valutazione della fonte principale di contaminazione da IPA attraverso uno studio sui rapporti tra gli idrocarburi policiclici aromatici rinvenuti nella fase disciolta, nel particolato e nei sedimenti del fiume Tevere e del suo estuario.

CAPITOLO 3

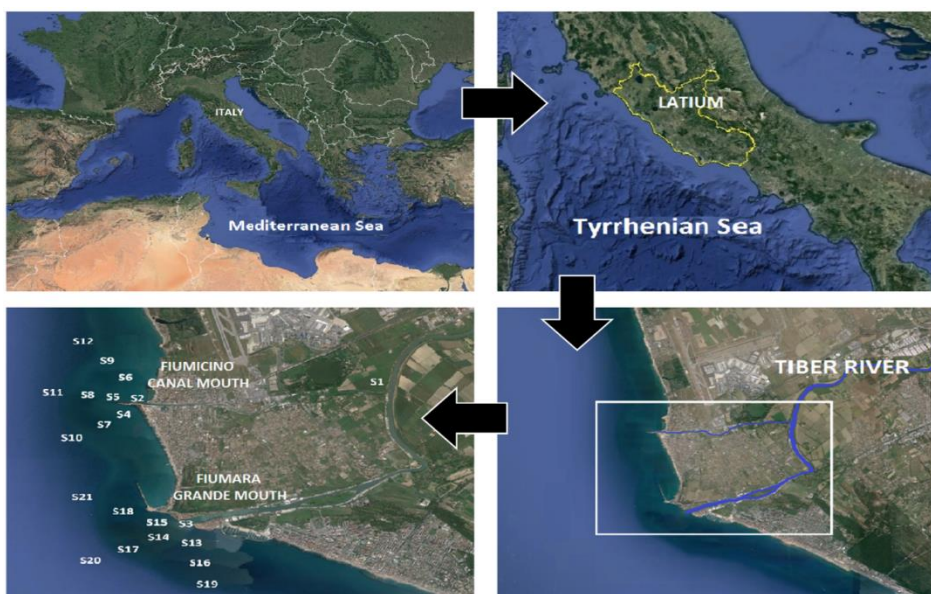
MATERIALI E METODI

3.1 Punti di campionamento e raccolta dei campioni.

Al fine di valutare le variazioni stagionali di portata del Tevere, sono state effettuate 4 campagne intensive di campionamento: in estate (agosto 2014), autunno (novembre 2014), inverno (febbraio 2015) e primavera (maggio 2015). Ciascuna campagna ha interessato siti mirati di campionamento sia lungo il decorso del fiume sia del mare prospiciente le foci.

Durante ciascuna campagna sono stati campionati 21 punti: tre punti sono stati campionati prima e dopo la biforcazione del fiume, per avere un'idea precisa dell'evoluzione dei livelli di contaminazione lungo il decorso del fiume stesso. Nove punti sono stati campionati nei pressi della bocca artificiale del Tevere (canale Fiumicino) e altri nove punti intorno alla foce naturale del Tevere (Fiumara Grande) per valutare l'impatto ambientale del fiume Tevere sul Mar Mediterraneo. Dei nove punti di campionamento nei pressi delle foci tre punti sono stati campionati a 500 m di distanza dalle foci del fiume Tevere, altri tre punti a 1000 m ed, infine, altri tre punti a 1500 m (Figura 3).

Fig.3 Rete idrografica del Fiume Tevere e siti di campionamento.



Le coordinate dei siti di campionamento sono riportate nella Tabella 2. In ogni punto di campionamento sono stati raccolti 2,5 litri d'acqua in bottiglia di vetro ambrata e trasportati in frigorifero (4° C) al laboratorio. Per il prelievo dei campioni di sedimento superficiale (0-5 cm) è stato utilizzato un campionatore a raschiamento (Van Veen bodemhappe 2 L). I sedimenti sono stati conservati in contenitori di alluminio e trasportati refrigerati in laboratorio, mantenendo una temperatura di -20 ° C prima dell'analisi.

Tabella 2: Coordinate dei siti di campionamento.

<u>Punti di Campionamento</u>	<u>Caratteristiche del Sito</u>	<u>Posizione del Sito</u>
1 (acqua di Fiume)	Fiume Tevere Prima della Biforcazione	41°46'40.65"N 12°16'45.62"E
2 (acqua di Fiume)	Foce del Fiume Tevere Canale di Fiumicino	41°46'17.34"N 12°13'06.37"E
3 (acqua di Fiume)	Foce del Fiume Tevere Fiumara Grande	41°44'24.50"N 12°13'58.73"E
4 (acqua di mare)	Foce del Fiume Canale di Fiumicino 500 Mt Sud	41°46'01.74"N 12°12'56.67"E
5 (acqua di mare)	Foce del Fiume Canale di Fiumicino 500 Mt Centro	41°46'17.84"N 12°12'44.76"E
6 (acqua di mare)	Foce del Fiume Canale di Fiumicino 500 Mt Nord	41°46'31.73"N 12°12'53.50"E
7 (acqua di mare)	Foce del Fiume Canale di Fiumicino 1000 Mt Sud	41°45'47.87"N 12°12'53.50"E
8 (acqua di mare)	Foce del Fiume Canale di Fiumicino 1000 Mt Centro	41°46'17.30"N 12°12'20.34"E
9 (acqua di mare)	Foce del Fiume Canale di Fiumicino 1000 Mt Nord	41°46'46.51"N 12°12'41.74"E
10 (acqua di mare)	Foce del Fiume Canale di Fiumicino 1500 Mt Sud	41°45'33.77"N 12°12'40.43"E
11 (acqua di mare)	Foce del Fiume Canale di Fiumicino 1500 Mt Centro	41°46'16.33"N 12°12'01.41"E
12 (acqua di mare)	Foce del Fiume Canale di Fiumicino 1500 Mt Nord	41°46'58.36"N 12°12'29.55"E
13 (acqua di mare)	Foce del Fiume Fiumara Grande 500 Mt Sud	41°44'08.68"N 12°14'07.38"E
14 (acqua di mare)	Foce del Fiume Fiumara Grande 500 Mt Centro	41°44'14.43"N 12°13'40.05"E
15 (acqua di mare)	Foce del Fiume Fiumara Grande 500 Mt Nord	41°44'27.27"N 12°13'36.50"E
16 (acqua di mare)	Foce del Fiume Fiumara Grande 1000 Mt Sud	41°43'52.67"N 12°14'13.37"E
17 (acqua di mare)	Foce del Fiume Fiumara Grande 1000 Mt Centro	41°44'06.84"N 12°13'20.15"E
18 (acqua di mare)	Foce del Fiume Fiumara Grande 1000 Mt Nord	41°44'28.80"N 12°13'12.00"E
19 (acqua di mare)	Foce del Fiume Fiumara Grande 1500 Mt Sud	41°43'38.09"N 12°14'18.04"E
20 (acqua di mare)	Foce del Fiume Fiumara Grande 1500 Mt Centro	41°43'59.84"N 12°13'01.01"E
21 (acqua di mare)	Foce del Fiume Fiumara Grande 1500 Mt Nord	41°44'32.41"N 12°12'52.76"E

I campioni raccolti e trasferiti refrigerati in laboratorio, sono stati filtrati attraverso filtri GF/F in fibra di vetro (47 mm x 0.7 microm; Whatman, Maidstone, Regno Unito) precedentemente condizionati a 400 °C durante la notte. I filtri, prima dell'analisi, sono stati conservati al buio alla temperatura di -20 °C. Il filtrato o fase disciolta, costituito da composti disciolti e da composti legati al materiale organico colloidale, è stato lasciato al buio a 4°C ed estratto a 3-6 h dal campionamento.

In ciascun campione è stata determinata la concentrazione dei sedici IPA selezionati dall'US Environmental Protection Agency (USEPA) come inquinanti prioritari: il naftalene (Nap), l'acenaphtilene (Acy), acenaftene (Ace), fluorene (influenza), fenantrene (Phe), antracene (An), fluorantene (Fl), pirene (Pyr), benzo [a] antracene (BaA), Chrysene (Chr), benzo [b] fluorantene (BbF), benzo [k] fluorantene (BkF), Benzo [a] pirene (BaP), dibenzo [a, h] antracene (DahA), benzo [ghi] perilene (BghiP) e indeno [1,2,3-cd] pirene (InP). Inoltre, è stato determinato anche il perilene (Per), non incluso in questo elenco. La concentrazione totale di IPA è stata calcolata come somma delle concentrazioni dei 16 composti PAHs (Σ PAHs) selezionati dall'USEPA come inquinanti prioritari.

3.2 Estrazione ed analisi degli IPA nella fase particolato sospeso (SPM)

I filtri sono stati addizionati con tre standard surrogati (10 ng di chrysene-D12, benzo[a]pirene-d12 ed indeno[1,2,3-cd] pirene-d12) ed estratti tre volte per sonicazione con 10 ml di diclorometano-metanolo (1:1) (Carlo Erba, Milano, Italia) per una durata di 15 min. Gli estratti raccolti sono stati combinati e disidratati con solfato di sodio anidro (Carlo Erba). Successivamente, sono stati concentrati in un evaporatore rotante - rotavapor) fino ad un volume di 0.5 mL e ripresi con esano (Carlo Erba, Milano, Italy). È stata eseguita cromatografia a colonna aperta mediante

l'utilizzo di 3 g di allumina neutra Carlo Erba, deattivata con 3% w/w di acqua Milli-Q. in questa fase sono state raccolte tre frazioni:

- Frazione I, con 5,5 ml di esano;
- Frazione II, con 6 ml Di esano: etilacetato (9: 1);
- Frazione III, con 12 ml di etilacetato.

3.3 Estrazione ed analisi degli IPA nella fase disciolta (DP)

Due litri di acqua precedentemente filtrata (DP, fase disciolta) sono stati preconcentrati mediante estrazione in fase solida (SPE) utilizzando una cartuccia polimerica di 100 mg Strata X TM, Phenomenex (Torrance, CA, USA). Alla fase disciolta è stata aggiunta una soluzione surrogata di crisene-D12, benzo [a] pirene-d12 e indeno [1,2,3-cd] pirene-d12 in metanolo ottenendo una concentrazione finale in acqua di 10 ng L⁻¹. Il campione è stato frazionato utilizzando cromatografia a colonna aperta come descritto per il particolato sospeso. Dopo l'eluizione con 10 mL di etile acetato-esano (1: 1), l'estratto è stato portato ad un volume di circa 0,5 mL con evaporatore rotante.

3.4 Estrazione ed analisi degli IPA nel sedimento

I campioni di sedimento sono stati dapprima essiccati in stufa a 60 °C e portati ad una granulometria di 250 µm. 5 g di sedimento sono stati poi addizionati con la miscela surrogata (10 ng di Chrysene-d12, benzo [a] pirene-d12 e indeno [1,2,3-cd] pirene-d12) ed estratti tre volte per sonicazione mediante 15 mL di DCM/Metanolo (1:1) per 15 min. Dopo la centrifugazione, l'estratto organico è stato concentrato e frazionato come i campioni di acqua. In questa fase è stato

determinato il carbonio organico totale (TOC) nel sedimento mediante l'analizzatore TOC (TOC-VCPH, Shimadzu Corp., Giappone).

3.5 Analisi strumentale

Gli estratti purificati delle Frazioni II sono stati analizzati con un GC-MS singolo quadrupolo QP2010-Plus Shimadzu (Kyoto, Japan) (software GC MS solution 2.53 per l'acquisizione dei dati), dotato di un autocampionatore AOC-20i Shimadzu (Kyoto, Giappone), operante nella modalità di impatto elettronico a 70 eV. È stata utilizzata una colonna capillare Rxi 5 Sil MS (5% fenil 95% dimetilpolisilossano) (30 m, 0,25 mm ID e 0,10 μ mof spessore film). La temperatura della colonna è stata impostata dapprima a 60 °C e mantenuta a questa T per 2 minuti; poi a 200 °C con un rate di 25 °C min⁻¹ fino a 270 °C con un rate di 10 °C min⁻¹ e mantenuta così per 6 minuti. Infine la temperatura è stata impostata a 310 °C con un rate di 25 °C min⁻¹ e mantenuta per 10 minuti. Come gas carrier è stato utilizzato l'elio.

L'acquisizione è stata condotta in modalità di monitoraggio di singolo ione (SIM) usando due ioni caratteristici per ciascun analita selezionato. Gli analizzatori target sono stati identificati confrontando i tempi di ritenzione dei campioni con gli standard e utilizzando ioni caratteristici ed il loro rapporto. Inoltre, per i campioni con concentrazioni più alte, l'identificazione di analiti target è stata confermata in modalità full scan (m/z range da 60 a 350) e sono stati quantificati utilizzando la caratteristica degli ioni e il loro rapporto per ciascun analita bersaglio.

La quantificazione degli analiti invece, è stata effettuata attraverso un metodo di calibrazione esterna per 16 famiglie di IPA (Dr. Ehrenstorfer GmbH, Augsburg, Germany) con un coefficiente di correlazione lineare $R^2 > 0.98$ per tutti gli analiti stimati. Come standard interno è stata utilizzata la trifenilammina per compensare la sensibilità del rilevatore.

3.6 Controllo di qualità

Per valutare l'efficienza della metodica utilizzata sono stati aggiunti tre standard surrogati (chrysene-d12, Benzo [a] pirene-d12, l'indeno [1,2,3-cd] pirene-d12) ad ogni estrazione, calcolando il limite di rilevazione (LOD) e il limite di quantificazione (LOQ).

Nella Fase Disciolta i recuperi medi dei surrogati sono stati: $89,3 \pm 5,7\%$ per chrysene-d12, $95,2 \pm 7,5\%$ per Benzo [a] pirene-d12 e $96,8 \pm 8,2\%$ per l'indeno [1,2,3-cd] pirene-d12.

Nei campioni SPM, i recuperi sono stati $91,2 \pm 5,9\%$ per crisene-d12, $96,3 \pm 5,5\%$ per benzo [a] pirene-d12 e $97,7 \pm 9,5\%$ per l'indeno [1,2,3-cd] pirene-D12.

Infine, nei campioni di sedimenti i recuperi medi sono stati i seguenti: $87,8 \pm 10,3\%$ per crisene-d12, $92,2 \pm 9,7\%$ per Benzo [a] pirene-d12 e $99,5 \pm 12,3\%$ per l'indeno [1,2,3-cd] pirene-d12.

Per il calcolo del LOD e LOQ la procedura ha previsto l'analisi del bianco ogni cinque campioni analizzati e non è stata rilevata nessuna interferenza. Nella fase disciolta, il LOD varia da $0,01 \text{ ng L}^{-1}$ per il pirene a $0,1 \text{ ng L}^{-1}$ per l'indeno [1,2,3 - cd] pirene, mentre nei campioni SPM e nei sedimenti da $0,03$ a $0,2 \text{ ng L}^{-1}$ e da $0,01$ a $0,15 \text{ ng g}^{-1}$ rispettivamente. La quantificazione (LOQ) è nell'intervallo di $0,02 \text{ ng L}^{-1}$ - $0,15 \text{ ng L}^{-1}$ nei campioni di acqua della fase disciolta, $0,06$ - $0,3 \text{ ng L}^{-1}$ nei campioni SPM e $0,03$ a $0,2 \text{ ng g}^{-1}$ nei campioni di sedimento. Le concentrazioni riportate sono state corrette dai recuperi dei surrogati.

3.7 Analisi statistica e calcolo degli IPA immessi

L'analisi statistica dei risultati è stata effettuata con il Software SPSS, versione 14.01 per Windows (SPSS Inc., Chicago, IL, USA). Tutti i dati sono stati presentati come la media \pm deviazione standard (SD). Il livello di significatività è stato pari a $P < 0.05$. Il metodo usato per stimare il carico annuale di inquinanti sversati (Fannual) è basato sulle linee guida dell'UNEP

(UNEP / MAP, 2004), ed è stato ampiamente accettato (Walling and Webb, 1985; HELCOM, 1993; Steen et al., 2001; Montuori e Triassi, 2012). La portata media del fiume (C_{aw}) è stata calcolata utilizzando i dati disponibili in letteratura e corretta in base al totale del flusso nel periodo di campionamento.

L'equazione utilizzata è stata:

$$C_{aw} = \frac{\sum_{i=1}^n C_i Q_i}{\sum_{i=1}^n Q_i}$$

$$F_{annual} = C_{aw} Q_T$$

dove C_i e Q_i rappresentano rispettivamente le concentrazioni istantanee e il flusso di acqua sversata, calcolata per mezzo della media giornaliera di flusso di acqua, rispettivamente per ogni campagna di campionamento ed espresse come Kg anno⁻¹. Q_T rappresenta lo scarico totale del fiume nel periodo considerato, calcolato aggiungendo il flusso di acqua medio mensile.

Inoltre, per studiare la variazione temporale dello scarico dei contaminanti, C_i e Q_i sono stati considerati ed espressi come G day⁻¹ per ogni campagna.

Inoltre, per poter permettere l'identificazione della fonte degli IPA è stata condotta l'analisi delle componenti principali (PCA), una tecnica analitica utilizzata nella statistica multivariata per la semplificazione dei dati. I dati immessi per l'analisi sono stati organizzati in forma matriciale, dove ad ogni colonna corrisponde un componente IPA ed ogni riga rappresenta un sito di campionamento.

L'analisi delle componenti principali (PCA) è stata eseguita utilizzando SPAD (Systeme Portable pour l'Analyse des Données) per visualizzare il pattern della somiglianza delle osservazioni (siti di campionamento) e delle variabili come punti. Quando le concentrazioni sono risultate al di sotto del LOQ nella PCA è stato utilizzato il valore medio del LOQ.

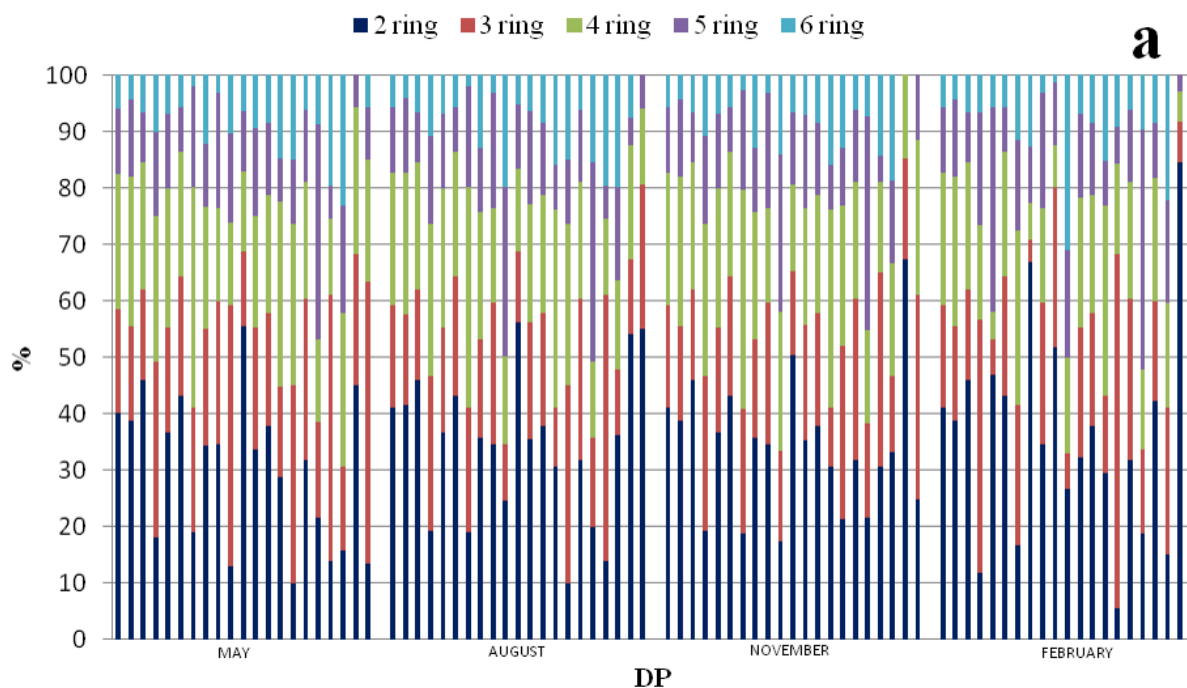
CAPITOLO 4

RISULTATI E DISCUSSIONI

4.1 Concentrazione totale degli IPA

La concentrazione totale degli IPA riscontrata nella fase disciolta, sedimento e particolato per i differenti siti di campionamento lungo il decorso del fiume Tevere e delle sue foci è riportata nella Tabella 3, mentre il profilo di composizione degli IPA nella fase disciolta, sedimento e particolato per ogni sito di campionamento è illustrata rispettivamente in Figura 4a, 4b, 4c. Nella Tabella 4 sono riportati per confronto le concentrazioni totali di IPA di altri fiumi ed estuari inquinati nel mondo, mentre i siti di campionamento sono indicati in Figura 3 nel Capitolo 3.

Fig. 4. Schema di composizione degli IPA totali nella fase disciolta (DP; a), nel particolato sospeso (SPM; b) e nei sedimenti (c) del fiume Tevere e della piattaforma continentale, Italia Centrale.



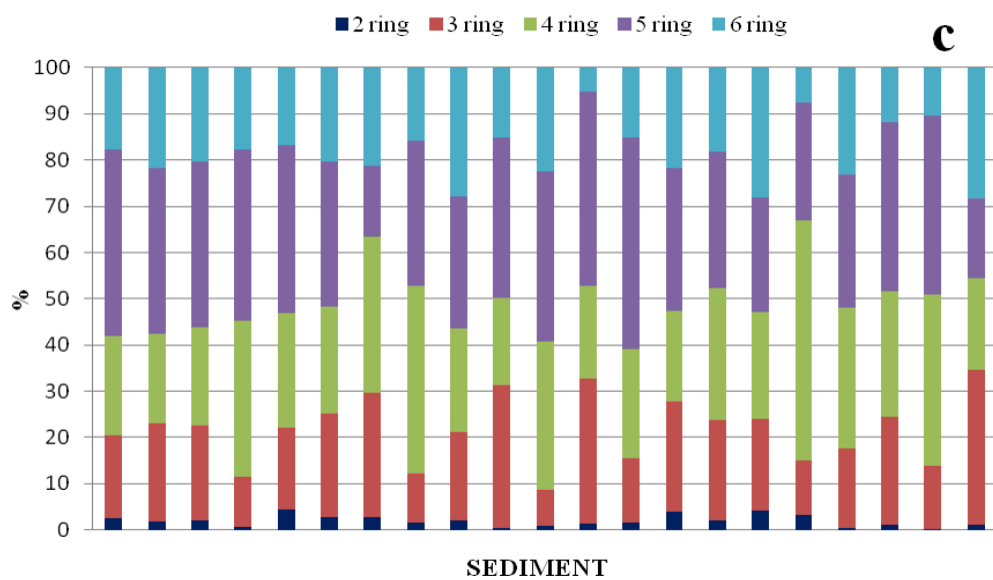
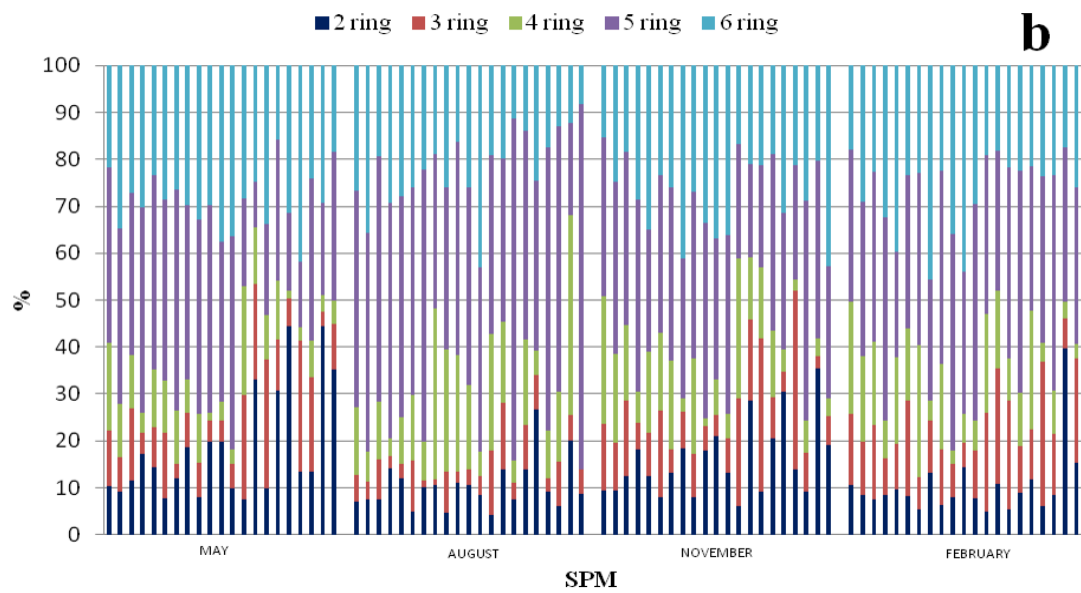


Tabella 3 Descrizione dei siti di campionamento e della concentrazione totale degli IPA nella fase disciolta (DP); nel particolato sospeso (SPM) e nei campioni di sedimento del fiume Tevere e delle sue foci.

Sampling Location				ΣPAHs								
Site Number Identification	Site Characteristics	Site Location	DP (ng L ⁻¹)				SPM (ng L ⁻¹) (ng g ⁻¹ dry wt.)				Sediment (ng g ⁻¹ dry wt.)	
			Aug 2014	Nov 2014	Feb 2015	May 2015	Aug 2014	Nov 2014	Feb 2015	May 2015	May 2015	
1 (river water)	Upstream Tiber River fork	41°46'40.65"N 12°16'45.62"E	607	376	122	492	344 (842)	324 (3667.2)	473 (1232.5)	318 (627)	546	
2 (river water)	Tiber River Mouth Fiumicino Canal	41°46'17.34"N 12°13'06.37"E	321	234	42.7	388	233 (593)	233 (2297.2)	397 (724)	262 (578)	399	
3 (river water)	Tiber River Mouth Fiumara Grande	41°44'24.50"N 12°13'58.73"E	271	112	66.5	305	141 (471)	105 (1392.0)	253 (1499.4)	124 (428)	287	
4 (sea water)	River Mouth Fiumicino Canal at 500 m South	41°46'01.74"N 12°12'56.67"E	105	53.2	29.2	92.6	153 (730)	150 (2776.1)	202 (2159.9)	172 (1007.4)	176	
5 (sea water)	River Mouth Fiumicino Canal at 500 m Central	41°46'17.84"N 12°12'44.76"E	117	56.1	25.6	88.8	84.5 (428)	101 (2061.7)	138 (3605.0)	96.1 (1195.4)	107	
6 (sea water)	River Mouth Fiumicino Canal at 500 m North	41°46'31.73"N 12°12'53.50"E	456	237	146	366	273 (3116.9)	212 (2746.9)	348 (5166.9)	241 (666)	298	
7 (sea water)	River Mouth Fiumicino Canal at 1000 m South	41°45'47.87"N 12°12'53.50"E	78.2	27.6	11.6	55.7	106 (1143.1)	101 (1665.1)	133 (4857.5)	122 (2775.8)	86.5	
8 (sea water)	River Mouth Fiumicino Canal at 1000 m Central	41°46'17.30"N 12°12'20.34"E	30.5	12.2	22.8	24.0	76.1 (3490.6)	54.0 (585)	65.8 (1800.5)	58.5 (546)	64.3	
9 (sea water)	River Mouth Fiumicino Canal at 1000 m North	41°46'46.51"N 12°12'41.74"E	162	77.0	88.1	123	206 (593)	145 (3426.6)	207 (2853.7)	162 (726)	170	
10 (sea water)	River Mouth Fiumicino Canal at 1500 m South	41°45'33.77"N 12°12'40.43"E	15.6	7.86	11.2	18.3	64.8 (918)	50.2 (1742.4)	50.9 (2585.1)	49.7 (619)	61.0	
11 (sea water)	River Mouth Fiumicino Canal at 1500 m Central	41°46'16.33"N 12°12'01.41"E	13.8	5.59	7.78	7.73	31.0 (333)	19.6 (581)	25.4 (307)	22.6 (30.5)	47.7	
12 (sea water)	River Mouth Fiumicino Canal at 1500 m North	41°46'58.36"N 12°12'29.55"E	43.1	19.7	14.8	35.3	90.3 (670)	71.3 (1038.7)	95.5 (2729.6)	104 (1007.9)	84.0	
13 (sea water)	River Mouth Fiumara Grande at 500 m South	41°44'08.68"N 12°14'07.38"E	259	150	81.3	191	145 (2601.7)	128 (1032.5)	215 (4576.2)	112 (332)	268	
14 (sea water)	River Mouth Fiumara Grande at 500 m Central	41°44'14.43"N 12°13'40.05"E	51.7	22.8	29.7	47.2	71.3 (426)	43.3 (490)	64.4 (224)	40.9 (187)	63.7	
15 (sea water)	River Mouth Fiumara Grande at 500 m North	41°44'27.27"N 12°13'36.50"E	116	82.5	9.38	99.8	53.8 (264)	54.5 (758)	120 (1811.3)	54.8 (622)	170	
16 (sea water)	River Mouth Fiumara Grande at 1000 m South	41°43'52.67"N 12°14'13.37"E	64.5	43.7	38.8	55.7	78.0 (201)	65.9 (952)	99.8 (1790.3)	47.9 (288)	125	
17 (sea water)	River Mouth Fiumara Grande at 1000 m Central	41°44'06.84"N 12°13'20.15"E	12.7	4.78	7.92	10.9	27.4 (301)	29.9 (508)	28.4 (1103.6)	22.4 (32.8)	42.9	
18 (sea water)	River Mouth Fiumara Grande at 1000 m North	41°44'28.80"N 12°13'12.00"E	33.9	26.6	10.4	36.5	30.8 (502)	25.8 (565)	68.5 (1589.7)	29.2 (1304.9)	90.4	
19 (sea water)	River Mouth Fiumara Grande at 1500 m South	41°43'38.09"N 12°14'18.04"E	21.9	7.19	8.63	16.6	32.1 (740)	26.1 (1154.5)	48.4 (621)	19.8 (372)	90.9	
20 (sea water)	River Mouth Fiumara Grande at 1500 m Central	41°43'59.84"N 12°13'01.01"E	4.22	1.75	2.83	2.88	15.9 (192)	11.2 (134)	15.3 (614)	9.82 (375)	36.2	
21 (sea water)	River Mouth Fiumara Grande at 1500 m North	41°44'32.41"N 12°12'52.76"E	9.75	2.28	2.60	6.00	14.0 (141)	8.00 (216)	15.5 (374)	4.75 (123)	46.8	

Tabella 4: Intervallo di concentrazione e valori medi degli IPA nella fase disciolta (DP), nel particolato (SPM) e nei sedimenti di diversi fiumi, estuari e coste nel mondo.

	Area	Bibliografia	Numero di IPA	Intervallo Σ PAHs	Media Σ PAHs
Water (ng L ⁻¹)	Xijiang River, China	Deng et al. (2006)	15	21.7-138.0	-
	Yellow River, China	Li et al. (2006)	15	179.0-369.0	248.2
	Daliao River, China	Guo et al. (2009)	18	570.2-2318.6	-
	Henan Reach of Yellow River, China	Sun et al. (2009)	16	144.3-2361.0	662.0
	Tiber River, Italy	Patrolecco et al. (2010)	6	23.9-72.0	43.4
	Gomti River, India	Malik et al. (2011)	16	60-84210.0	10330.0
	Gulf of Tunis, Tunisia	Mzoughi and Chouba (2011)	22	139.2-1008.3	-
	Songhua River, China	Ma et al. (2013)	15	14.0-161.0	33.9
	Mediterranean Sea	Berroljalbiz et al. (2011)	19	0.158-3.656	0.605
	Wyre River, England	Moeckel et al. (2013)	28	2.7-20.0	-
	Taizi River, China	Song et al. (2013)	15	223.0-5794.0	1818.0
	Liaohe River, China	Bai et al. (2014)	16	111.9-2931.6	454.7
	Marseilles coastal area, France	Guigue et al. (2014)	32	8.1-405.0	-
	Liaohe River, China	Lv et al. (2014)	16	94.8-2931.6	396.5
	Danube River, Hungary	Nagy et al. (2014)	16	25.0-1208.0	122.6
	Songhua River, China	Zhao et al. (2014)	16	163.5-2746.2	934.6
	Tampa Bay, Florida	Lewis and Russell (2015)	16	<lod	-
	Almendares River, Cuba	Santana et al. (2015)	14	836.0-15811.0	2512.0
	Elbe and Weser Rivers, Germany	Siemers et al. (2015)	16	10.0-40.0	-
	Jiulong River Estuary, China	Wu et al. (2015)	15	28.6-48.5	39.0
	Yellow River, China	Zhang et al. (2015)	16	38.3-222.4	94.3
	Yellow River, China	Zhao et al. (2015)	16	548.0-2598.0	1375.0
	Poyang Lake, China	Zhi et al. (2015)	16	5.6-266.1	-
	Cauca River, Colombia	Sarria-Villa et al. (2016)	12	52.1-12888.2	2344.5
	Daliao River estuary, China	Zheng et al. (2016)	16	71.1-4255.4	748.8
SPM (ng L ⁻¹)	Xijiang River, China	Deng et al. (2006)	15	1.4-58.1	29.8
	Yellow River, China	Li et al. (2006)	13	54.0-155.0*	-
	Daliao River, China	Guo et al. (2009)	18	151.0-28483.8	-
	Henan Reach of Yellow River, China	Sun et al. (2009)	16	506.6-10510.0*	4100.0*
	Tiber River, Italy	Patrolecco et al. (2010)	6	37.6-47.0	-
	Mediterranean Sea	Berroljalbiz et al. (2011)	19	0.033-0.380	0.129
	Gulf of Tunis, Tunisia	Mzoughi and Chouba (2011)	22	909.9-8222.4*	-
	Songhua River, China	Ma et al. (2013)	15	9.21-83.1	26.4
	Yellow River, China	Zhao et al. (2015)	16	1502.0-11562.0*	5591.0*
	Daliao River estuary, China	Zheng et al. (2016)	16	1969.9-11612.2	4015.7
Sedimento (ng g ⁻¹)	Tiber River, Italy	Minissi et al. (1998)	13	4.5-652.2	-
	Yellow River, China	Li et al. (2006)	13	31.0-133.0	76.8
	Daliao River, China	Guo et al. (2009)	18	102.9-3419.2	-
	Henan Reach of Yellow River, China	Sun et al. (2009)	16	16.4-1358.0	182.0
	Cocó and Ceará Rivers, Brazil	Cavalcante et al. (2009)	17	3.0-2234.8	-
	Tiber River, Italy	Patrolecco et al. (2010)	6	157.8-271.6	215.2
	Gomti River, India	Malik et al. (2011)	16	5.24-3722.87	697.2
	Gulf of Tunis, Tunisia	Mzoughi and Chouba (2011)	22	363.3-7026.4	-
	Italian Marine Protected Areas, Italy	Perra et al. (2011)	16	0.7-1550.0	155.3
	Ammer River, Germany	Liu et al. (2013)	16	112.0-22900.0	8770.0
	Songhua River, China	Ma et al. (2013)	15	20.5-632.0	178.0
	Marano and Grado Lagoon, Italy	Acquavita et al. (2014)	16	50.0-1026.0	-
	Liaohe River, China	Bai et al. (2014)	16	92.2-295635.2	8432.6
	Gulf of Trieste, Italy	Bajt (2014)	16	214.0-4416.0	-
	Shenzhen River, China	Deng et al. (2014)	16	828.0-1320.0	1028
	Priolo Bay, Italy	Di Leonardo et al. (2014)	18	56.4-847.1	-
	Huveaune River, France	Kanzari et al. (2014)	16	571.7-4234.9	1966.00
	Iberian coast, Spain	León et al. (2014)	13	5.3-2627.4	-
	Ibirité Reservoir, Brazil	Mozeto et al. (2014)	16	79.8-219.9	129.5
	Danube River, Hungary	Nagy et al. (2014)	16	8.3-1202.5	170.0
	Songhua River, China	Zhao et al. (2014)	16	68.2-654.1	234.1
	Caspian sea coast, India	Yancheshmeh et al. (2014)	23	1294.0-9009.0	3228.0
	Portimão Harbor, Portugal	Bebianno et al. (2015)	16	218.0-1690.0	-
	Baffin Bay, Canada	Foster et al. (2015)	66	341.0-2693.0	-
	Durance River, France	Kanzari et al. (2015)	16	57.0-1528.0	-
	Tampa Bay, Florida	Lewis and Russell (2015)	16	1.7-147.9	18.0
	Yellow Sea, China	Li et al. (2015a)	16	148.3-907.5	548.6
	Bohai Sea, China	Li et al. (2015a)	16	149.2-1211.8	481.2
	Beibu Gulf, China	Li et al. (2015b)	15	3.3-388.0	47.8
	Hun River, China	Liu et al. (2015)	15	82.9-39292.9	3705.5
	Bahia Blanca Estuary, Argentina	Oliva et al. (2015)	17	19.7-30054.5	1798.5
	Ría de Arousa, Spain	Peréz-Fernández et al. (2015)	35	45.0-7901.0	-
	Mithi River, India	Singare (2015)	17	1206.0-4735.0	2824.0
	Ölüdeniz Lagoon, Turkey	Tuncel and Topal (2015)	16	-	1850.0
	Bohai Bay, China	Wang et al. (2015a)	16	24.6-280.6	79.3
	Erjien River, Taiwan	Wang et al. (2015b)	16	22.0-28622.0	737.0
	Yangtze River, China	Yu et al. (2015)	16	65.1-954.5	229.9
	Yellow River, China	Zhao et al. (2015)	16	181.0-1583.0	810.0
	Hangzhou Bay, China	Adeleye et al. (2016)	10	32.1-171.1	-
	Cauca River, Colombia	Sarria-Villa et al. (2016)	12	ND-3739.0	1028.0
	Daliao River estuary, China	Zheng et al. (2016)	16	374.8-11588.8	3700.3
		DP		1.75-607.5	90.5 ± 125.1
	This study	SPM	16	4.53-473.4	111.5 ± 100.1
		Sediment		36.2-545.6	155.3 ± 134.1

4.1.1 Concentrazioni di IPA nella Fase Disciolta

Le concentrazioni di IPA riscontrate nella fase disciolta (DP) dei 21 punti di campionamento del fiume Tevere e del suo estuario variano da 1.75 (sito 20) a 607.5 (sito 1) ng L⁻¹ con un valore medio di $90,5 \pm 125,1$ ng L⁻¹ (Tabella 1).

Più precisamente per gli IPA a due anelli (Nap), le concentrazioni variano da 0,53 a 249,2 ng L⁻¹ con un valore medio di $33,7 \pm 52,8$ ng L⁻¹, da 0,21 a 110,4 ng di L⁻¹ per gli IPA a 3 anelli (Acy, Ace, Flu, Phe, An) e da 0,15 a 142,6 ng di L⁻¹ per gli IPA a 4 anelli (Fl, Pyr, BaA, Chr), da 0,08 a 70,2 ng L⁻¹ per gli IPA a 5 anelli (BbF, BkF, BaP, DahA) e da 0,15 a 35,1 ng L⁻¹ per gli IPA a 6 anelli (BghiP, InP).

Gli IPA a 2 e 3 anelli sono stati riscontrati in abbondanza in tutti i siti di campionamento, rappresentando in media oltre il 58% di tutti gli IPA. Gli IPA a 5 e a 6 anelli, invece, sono stati rilevati in basse concentrazioni, rappresentando solo il 19% del totale degli IPA (Figura 4a). La prevalenza di IPA a basso peso molecolare (2- 3- anelli) nella fase disciolta potrebbe essere spiegata dalla loro alta solubilità nell'acqua e dalle pressioni relativamente alte di vapore. Rispetto ad altri fiumi inquinati nel mondo (Tabella 4), le concentrazioni di IPA nella fase disciolta del fiume Tevere (1,75-607,5 ng L⁻¹) sono state molto più alte di quelle riscontrate nel Fiume Wyre (Inghilterra) da Moeckel et al. (2013), nel Fiume Jiulong (Cina) da Wu et al. (2015) e nel Fiume Elbe e Weser (Germania) da Siemers et al. (2015); questi livelli sono stati comunque inferiori a quelli ritrovati nel Fiume Songhua (Cina) da Ma et al. (2013) e nel Fiume Cauca (Cina) da Sarria-Villa et al. (2016). Sulla base di questi risultati, i livelli di IPA nella fase disciolta del fiume Tevere sono paragonabili a quelli trovati in Cina nel Fiume Giallo, da Li et al. (2006) e nell'area costiera di Marsiglia da Guigue et al. (2014). A confronto con il Mar Mediterraneo (Berrojalbiz et al., 2011), le concentrazioni totali di IPA nella fase disciolta dell'estuario del fiume Tevere sono state molto più

alte a causa del trasporto marittimo, delle attività antropogeniche costiere e degli scarichi di trattamento municipale.

4.1.2 Concentrazione di IPA nel Particolato Sospeso

Le concentrazioni di IPA nel particolato sospeso (SPM) variano da 4,53 ng L⁻¹ (123,4 ng g⁻¹ peso secco) nel sito 21 a 473,4 ng L⁻¹ (1232,5 ng g⁻¹ peso secco) nel sito 1 con un valore medio di 111,5 ± 100,1 ng L⁻¹, come mostrato nella Tabella 1.

Le concentrazioni di IPA rilevate variano da 1,23 a 49,7 ng L⁻¹ con un valore medio di 11,3 ± 8,71 ng L⁻¹ per gli IPA a 2 anelli (Nap), da 3,47 a 72,7 ng L⁻¹ per gli IPA a 3 anelli (Acy, Ace, Flu, Phe, An), da 0,48 a 112,3 ng L⁻¹ per gli IPA a 4 anelli (Fl, Pyr, BaA, Chr), da 5,20 a 158,5 ng L⁻¹ per gli IPA a 5 anelli (BbF, BkF, BaP, DahA) e da 4,03 a 115,0 ng L⁻¹ per gli IPA a 6 anelli (BghiP, InP). Gli IPA a 4, 5 e 6 anelli sono risultati abbondanti nei siti di campionamento, rappresentando rispettivamente il 15%, il 38% e il 26% degli IPA totali nel particolato sospeso (SPM). La percentuale di IPA ad alto peso molecolare nel particolato sospeso è pari al 79%, valore molto più elevato rispetto ai campioni della fase disciolta, dove la percentuale è pari al 42% (Figura 4b).

I risultati indicano che gli IPA ad alto peso molecolare vengono assorbiti preferenzialmente dal particolato a causa della loro alta idrofobicità, bassa biodegradabilità, a causa del loro alto coefficiente di ripartizione (log K_{ow}).

Facendo un paragone con gli altri fiumi ed estuari inquinati del mondo, (Tabella 4), la presenza di IPA nel particolato sospeso (SPM) del fiume Tevere e delle sue foci è simile a quella riscontrata nel Fiume Yellow, Cina (Li et al., 2006), molto più alta, invece, rispetto alle concentrazioni di IPA riscontrate in Cina nel Fiume Songhua (Ma et al., 2013) e nel Fiume Xijiang (Deng et al., 2006);

inferiori, invece, a quelle riscontrate in Cina nel Fiume Daliao (Guo et al., 2009; Zheng et al., 2016) e nel Golfo di Tunisi, Tunisia (Mzoughi e Chouba, 2011).

4.1.3 Concentrazioni di IPA nei sedimenti

Si osserva che la concentrazione di IPA nei sedimenti varia da 36.2 (nel sito 20) a 545.6 (nel sito 1) ng g^{-1} con un valore medio di $155,3 \pm 134,1 \text{ ng g}^{-1}$. Le concentrazioni variano da 0,06 a 13,4 ng g^{-1} con un valore medio di $3,29 \pm 3,39 \text{ ng g}^{-1}$ per gli IPA a 2 anelli (Nap), da 3,69 a 98,8 ng g^{-1} per gli IPA a 3 anelli (Acy, Ace, Flu, Phe, An), da 9,35 a 117,1 ng g^{-1} per gli IPA a 4 anelli (Fl, Pyr, BaA, Chr), da 7,98 a 219,1 ng g^{-1} per gli IPA a 5 anelli (BbF, BkF, BaP, DahA) e da 3,25 a 97,2 ng g^{-1} per gli IPA a 6 anelli (BghiP, InP). Gli IPA a 4 e 5 anelli sono abbondanti nella maggior parte dei siti in esame, raggiungendo rispettivamente il 24% e al 35% degli IPA totali nei sedimenti (Fig. 4c).

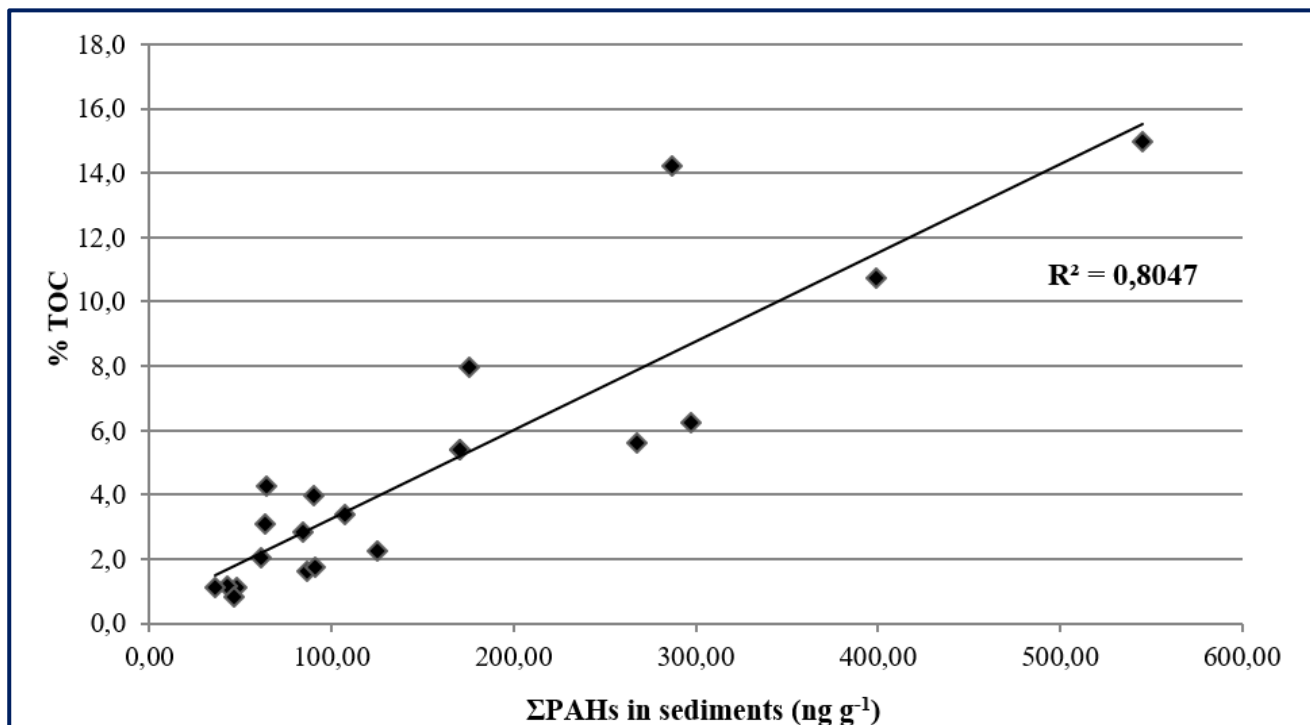
La differenza tra gli IPA nella fase disciolta e nei sedimenti può essere dovuta al peso molecolare e alla degradazione batterica. Gli IPA ad alto peso molecolare, infatti, sono più resistenti alla degradazione e di conseguenza potrebbero essere stati efficientemente trasportati e facilmente accumulati nei sedimenti. Al contrario, gli IPA a basso peso molecolare sono stati rilevati principalmente nella fase disciolta a causa della loro elevata solubilità in acqua, dovuta anche al riciclaggio bentonico, meccanismo che impedisce la loro incorporazione nei sedimenti.

Rispetto ad altri fiumi inquinati nel mondo (Tabella 4), le concentrazioni totali degli IPA nei campioni di sedimenti del fiume Tevere e del suo estuario (36,2-545,6 ng g^{-1}) sono risultate simili a quelle riscontrate nella Baia del Priolo in Italia (Di Leonardo ed al. 2014), nel Fiume Songhua in Cina (Ma et al. 2013; Zhao et al. 2014), nel Fiume Yangtze in Cina (Yu et al. 2015) e nel Golfo di Beibu in Cina (Li et al. 2015). Le concentrazioni degli IPA sono risultate più alte di quelle trovate

nella Riserva Ibirité, in Brasile (Mozeto et al., 2014), nella Baia di Bohai (Wang et al., 2015) e nel Golfo di Beibu in Cina (Li et al., 2015) e nella Baia di Tampa in Florida (Lewis e Russell 2015). Sono risultate invece inferiori rispetto a quelle riscontrate nel Fiume Huaveaune in Francia (Kanzari et al. 2014), nel Fiume Hun in Cina (Liu et al., 2015), nel Fiume Erjien in Taiwan (Wang et al., 2015) e nella Baia di Baffin in Canada (Foster et al. 2015).

Le basse concentrazioni di IPA nei sedimenti possono essere dovute all'elevato contenuto di sabbia e contenuti bassi di TOC ($0.55\text{-}10.1\text{ mg g}^{-1}$, media 3.20). La Figura 5 mostra la relazione tra la percentuale di TOC con gli IPA totali nei campioni di sedimento. Come mostrano i risultati, esiste una regressione lineare positiva tra la concentrazione totale di IPA e i dati del TOC nei sedimenti ($r = 0.80$) come indicato da molti altri studi (Guo et al., 2009; Sun et al., 2009; Montuori e Triassi, 2012; Sarria-Villa et al., 2016).

Fig.5 Relazione tra TOC (%) e IPA totali nei campioni di sedimenti del fiume Tevere.



4.2 Variazioni stagionali e spaziali degli IPA nella DP, nel SPM e nei campioni di sedimento

La distribuzione degli IPA nella fase disciolta, nel particolato sospeso e nel sedimento del fiume Tevere e del suo estuario riscontrata nei campioni prelevati nelle diverse stagioni ha evidenziato sostanziali differenze tra i diversi siti campionati.

Nella Tabella 1 si osserva che le concentrazioni totali di IPA rilevate nei campioni della fase disciolta e nei sedimenti risultano costantemente inferiori rispetto a quelle nei campioni di particolato sospeso in tutti i siti, suggerendo che la quantità totale degli IPA nei campioni SPM è più alta rispetto ai campioni DP.

In particolare, le concentrazioni di IPA nella DP risultano significativamente più basse durante l'inverno (febbraio), aumentando durante l'estate (agosto).

La variazione stagionale delle concentrazioni di IPA è da attribuirsi alle diverse condizioni idrogeologiche che comportano il cambiamento dei rapporti di diluizione. Pertanto, un alto livello del flusso del fiume e quindi un buon rapporto di diluizione nelle stagioni di pioggia comporta di fatto la diminuzione della concentrazione di IPA nel fiume Tevere e nell'estuario. In agosto, invece, la concentrazione totale di IPA nei campioni di SPM è più bassa in tutti i siti di campionamento. Una possibile ragione delle evidenze raccolte può essere dovuta alla diminuzione del flusso durante la stagione calda che induce una ridotta mobilitazione del particolato sospeso e degli IPA. Inoltre, un maggiore ristagno del particolato dovuto alla riduzione del flusso durante la stagione secca può presumibilmente determinare il passaggio degli IPA più polari dal particolato alla fase disciolta.

Dai risultati fin qui esposti si può concludere che la concentrazione e il passaggio degli IPA tra le diverse fasi, in ogni sito di campionamento del fiume Tevere e dell'estuario, sono legati alla variazione del flusso durante le stagioni piovose e calde.

Pertanto, l'alta concentrazione degli IPA nel particolato sospeso ma moderata nel sedimento indica che la contaminazione da IPA nel fiume Tevere e nell'estuario potrebbe essere causata da immissioni recenti di IPA.

Per valutare l'enorme quantità di IPA dovute ad acque di scarico, impianti di trattamento delle acque reflue e industriali, scarichi di effluenti, scarichi agricoli, deposizione atmosferica, eliminazione del materiale dragato, è stato calcolato il carico totale degli IPA nel Mar Tirreno. Gli IPA totali riversati nel Mar Tirreno dal fiume Tevere risultano pari a circa 3161,7 kg all'anno⁻¹. Confrontando i risultati con i precedenti studi si riscontra un significativo aumento di inquinamento da IPA nel punto in cui il fiume Tevere incontra la città di Roma (Patrolecco et al., 2010).

La distribuzione spaziale degli IPA nei campioni DP, SPM e sedimenti del fiume Tevere e del suo estuario è stata confrontata con le concentrazioni degli IPA totali nei diversi siti di campionamento durante le diverse stagioni. Come mostrato in Figura 6, il livello di IPA nella fase disciolta è diminuito notevolmente dal sito 1 al sito 2 e 3. Infatti, le concentrazioni totali degli IPA sono diminuite da 764,4 ng L⁻¹ (valori medi di DP + SPM per le quattro stagioni) nel sito 1 (Tevere prima della biforcazione nelle due foci) a 527,6 ng L⁻¹ (valori medi di DP + SPM per le quattro stagioni) nel sito 2 (Canale di Fiumicino) e a 344,2 ng di L⁻¹ (valori medi di DP + SPM per le quattro stagioni) nel sito 3 (Foce Fiumara Grande). Questa diminuzione delle concentrazioni totali di IPA sono dovute alla biforcazione del fiume nelle due foci, prima di raggiungere il Mar Tirreno. Inoltre, i livelli di inquinamento da IPA nell'estuario e nell'area adiacente sono diminuiti gradualmente dalle foci fino alle zone di mare aperto (Figura 6a e 6b). Alla distanza di 500 m dal fiume, infatti, la concentrazione di IPA è simile a quella riscontrata presso le due foci del Tevere, suggerendo che la dispersione degli IPA avviene per le condizioni idrodinamiche dovute ai frequenti scambi di acqua verso la riva e viceversa. Le concentrazioni di IPA diminuiscono a 1000 m e maggiormente a 1500 m di distanza dalle foci del fiume.

I risultati dello studio mostrano che la direzione predominante di dispersione degli IPA del fiume Tevere nel Mar Tirreno e quindi nel Mar Mediterraneo è verso nord alla foce di Fiumicino, mentre avviene il contrario alla foce di Fiumara Grande, dove si riscontra una dispersione degli IPA nel Mar Tirreno verso sud.

Fig. 6a. Concentrazione spaziale e temporale di IPA nella fase disciolta (DP, ng L⁻¹), nel particolato sospeso (SPM, ng L⁻¹) e nei sedimenti (ng g⁻¹ asciutto) del Canale di Fiumicino e piattaforma continentale, Italia Centrale.

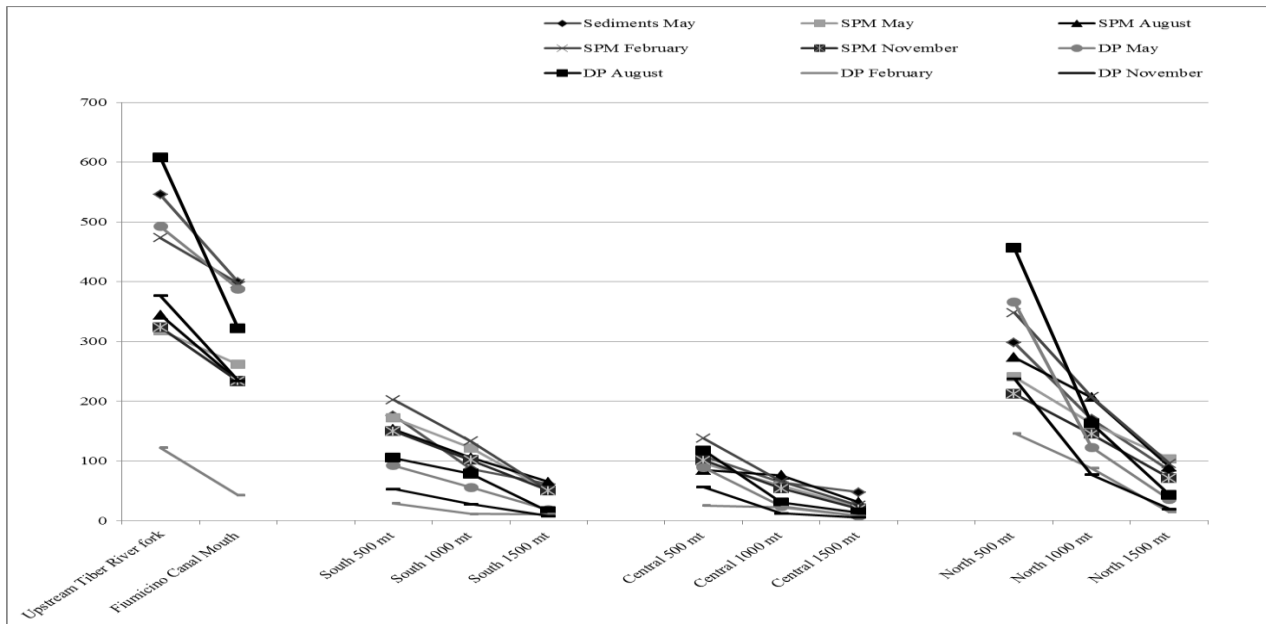
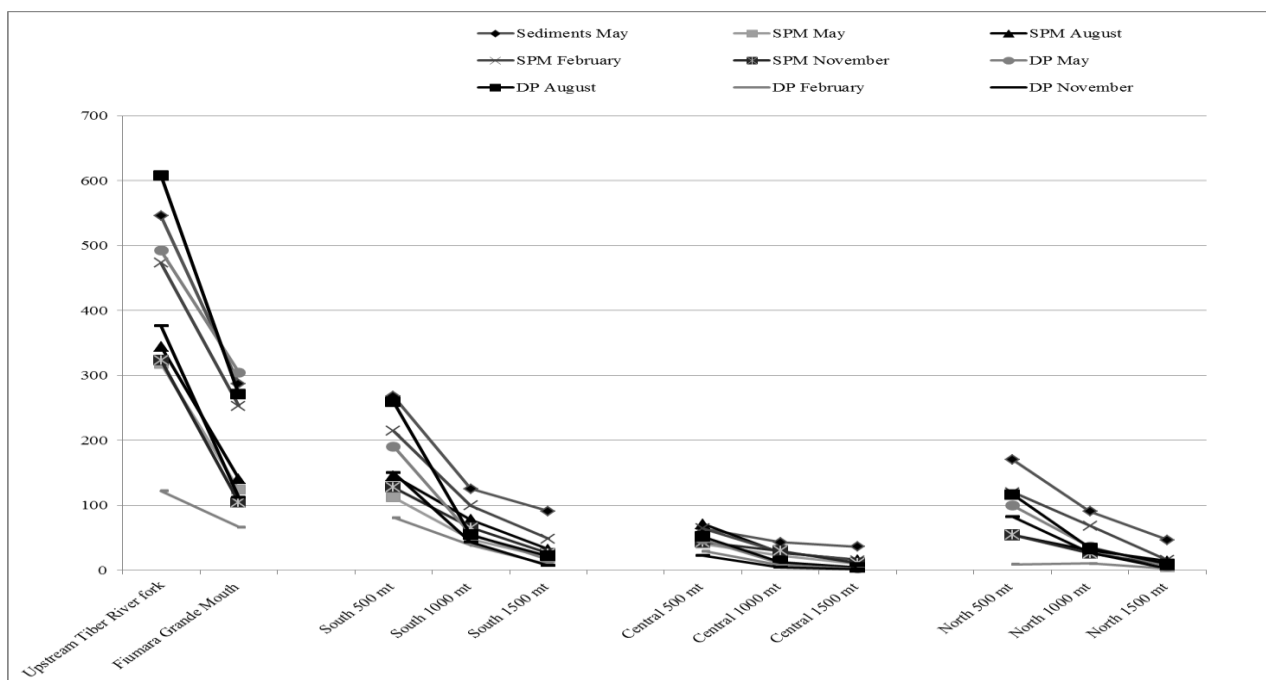


Fig. 6b. Concentrazione spaziale e temporale di IPA nella fase disciolta (DP, ng L⁻¹), nel particolato sospeso (SPM, ng L⁻¹) e nei sedimenti (ng g⁻¹dry wt) della Foce Fiumara Grande e della piattaforma continentale, Italia Centrale.



4.3 Origine degli IPA

Ogni sorgente (cioè pirolitica, petrogenica e diagenetica) dà luogo a tipici modelli IPA. In generale, i prodotti di combustione sono dominati da elevato peso molecolare (HMW) con quattro o più anelli, mentre i composti aromatici bi e triciclici da basso peso molecolare (LMW) sono più abbondanti nei combustibili fossili.

Usando i profili chimici e gli opportuni rapporti fra gli IPA, è possibile risalire al processo che ha generato tali composti. Tra questi rapporti molecolari, $An / (An + Phe)$, $Fl / (Fl + Pyr)$, $BaA / (BaA + Chr)$ e $InP / (InP + BghiP)$ sono quelli più ampiamente utilizzati (Yunker et al., 2002; Tobiszewski e Namiesnik, 2012).

Nel presente studio tali rapporti sono stati utilizzati come strumento indicativo di origine e distribuzione degli IPA.

I rapporti tra fenantrene e antracene (Phe/An) e tra fluorantene e pirene (Fl/Pyr) sono stati utilizzati per valutare il contributo degli IPA derivanti da petrolio o da processi di combustione lungo la fascia costiera. Considerando la possibile coesistenza di diverse fonti è facile notare le difficoltà esistenti nell'identificare con certezza l'origine dell'inquinamento da IPA.

Lo studio del rapporto riflette un modello prevalente di input pirolitici di IPA nel fiume Tevere e nel suo estuario. Infatti, i risultati mostrano che il rapporto $An/(An+Phe)$ è maggiore di 0.1 in DP, SPM e nei sedimenti (con una media rispettivamente di 0.38, 0.31 e 0.64), attribuendo l'origine degli IPA a fonti pirogeniche. (Fig. 7a)

Anche il rapporto Phe/An è stato utilizzato per discernere le fonti di IPA nei sedimenti tra quelle petrogeniche ($Phe/An > 10$) e pirolitiche ($Phe/An < 10$). Anche se il Phe può derivare da fonti biogeniche (Wilcke, 2007; Cabrerizo et al., 2011), i risultati hanno mostrato che il rapporto Phe/An

è <10 nella maggior parte dei siti (con una media di 0.73), suggerendo un'origine pirolitiche, come, ad esempio, da emissioni derivanti dalla combustione di benzina.

I rapporti $Fl/(Fl+Pyr)$ indicano l'input di petrolio dai processi di combustione (Yunker et al., 2002; Ekpo et al., 2012). Valori ridotti (<0.40) del rapporto $Fl/(Fl+Pyr)$ indicano IPA derivanti da petrolio; rapporti intermedi (0.40-0.50) combustione di combustibili fossili liquidi, mentre i rapporti > di 0.50 sono caratteristici della combustione di erba, legno o carbone.

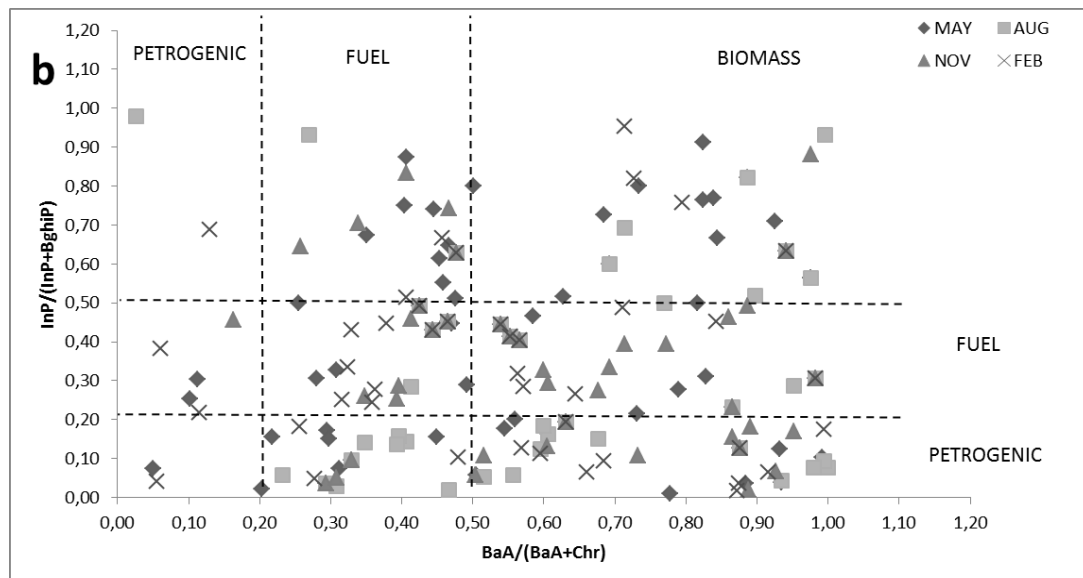
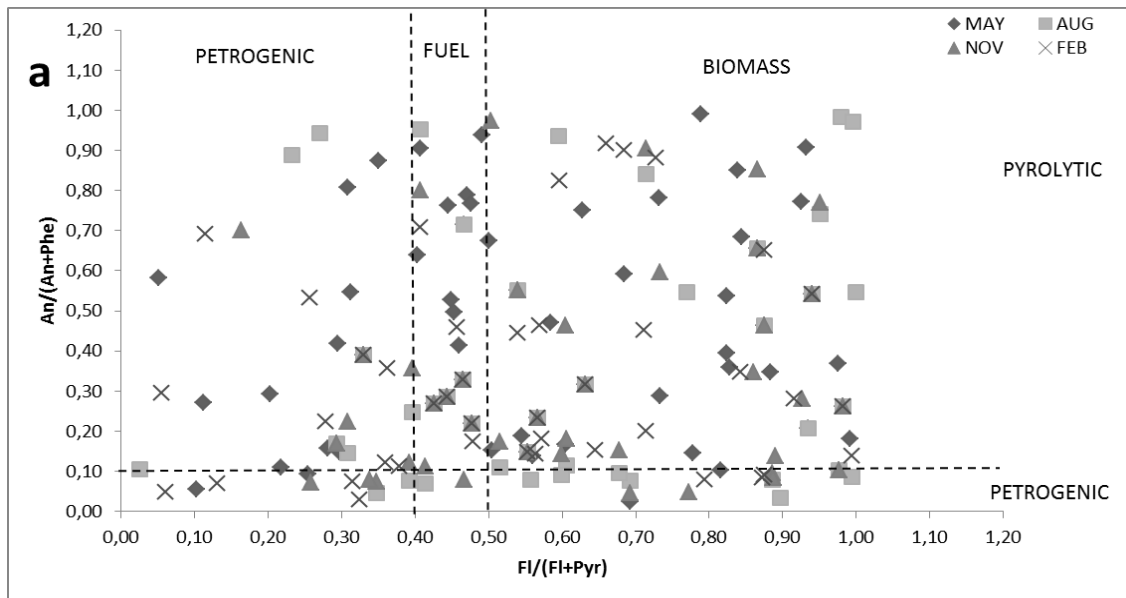
Nel fiume e nell'estuario del Tevere, il rapporto $Fl/(Fl+Pyr)$ è risultato >0.5 sia per l'acqua che per i sedimenti, indicando un impatto variabile da emissioni veicolari e dalla combustione di biomasse (Figura 7a). Anche il rapporto $BaA/(BaA+Chr)$ è >0.35 nell'acqua e nei sedimenti, suggerendo emissioni veicolari (Figura 7b); un risultato simile è stato osservato, inoltre, per il rapporto $InP/(InP+BghiP)$, che ha indicato fonti derivanti da combustioni (Figura 7b).

Inoltre, il rapporto BbF/BkF è compreso tra 1.4 (in SPM) e 1.8 (nel sedimento), simile all'intervallo riportato in letteratura per la combustione del legno e delle emissioni di automobili (Patrolecco et al., 2010).

Infine, il rapporto LMW/HMW <1 per la maggior parte dei siti, indica un'origine pirolitica di IPA in questi siti (media 0.82, range 0.10-5.80).

Questi risultati, ottenuti da differenti rapporti molecolari, sono stati correlati con le specifiche condizioni di inquinamento del bacino del fiume Tevere. Il fiume Tevere attraversa grandi centri industriali nel centro Italia (industrie siderurgiche, come la città di Terni, chimiche, cartiere; grandi aree agricole). L'emissione di particelle in atmosfera provenienti dalle fabbriche e dalle attività agricole intense, causano un grave inquinamento atmosferico e il particolato può essere trasportato e depositato nel fiume. Oltre a questi input, considerando che la città di Roma è densamente popolata, elevata contaminazione da IPA deriva anche dalle acque reflue comunali e dalle emissioni veicolari.

Fig.7 Cross plot dei valori di $FI/(FI+Pyr)$ rispetto ad $An/(An+Phe)$ (5a) e $BaA/(BaA+Chr)$ rispetto ad $InP/(InP+BghiP)$ (5b) per tutti i dati dei campioni del Tevere Fiume e del suo estuario.



Oltre a fonti pirolitiche e petrogeniche, pur in bassa percentuale è presente un'origine attraverso l'azione di degradazione in situ da parte di precursori biogenici (Baumard et al., 1998; Tobiszewski e Namiesnik, 2012; Pérez-Fernández ed altri, 2015; Singare, 2015). Infatti, IPA derivanti da diagenesi si riscontrano in ambienti sedimentari e, quindi, ciò indica un'importante fonte naturale di IPA.

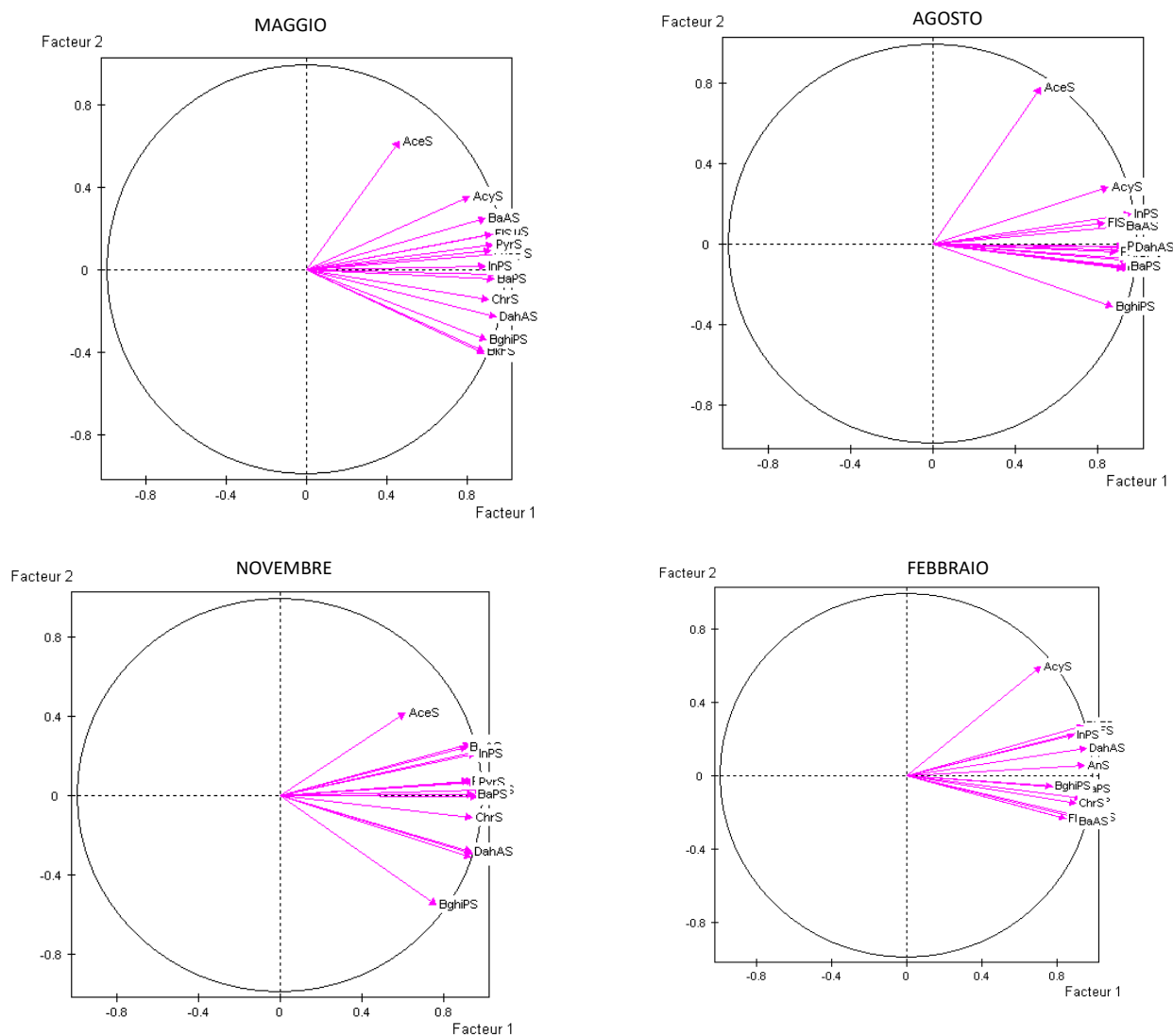
Il Per è stato associato frequentemente con input marini, fluviali ed estuari. Le concentrazioni di Per superiori al 10% del totale degli isomeri penta-aromatici, indicano un probabile input diagenetico, mentre quelle in cui il Per risulta inferiore al 10% indicano una probabile origine pirolitica del composto.

Nel presente studio, le concentrazioni di Per rilevate in tutti i campioni di sedimento sono molto basse (con range tra 0.10-15.3 ng g⁻¹) contribuendo a meno del 5% degli isomeri penta-aromatici e meno del 3% rispetto agli IPA totali, indicando un'origine pirolitica di questi composti.

Oltre lo studio dei rapporti tra i diversi IPA, è stata condotta la PCA per i sedici IPA selezionati nei 21 campioni di acqua (somma di DP + SPM) per ciascuna campagna di campionamento (Figura 8).

La Componente Principale 1 (Fattore 1) mostra tutte le coordinate delle variabili positive (70,5%) e quindi rappresenta una media ponderata delle variabili e viene indicata come misura del tasso di inquinamento globale. Allo stesso modo, i coefficienti positivi e negativi (14,2%) nella seconda componente principale (Fattore 2) possono essere considerati come un'indicazione della probabile origine degli IPA (pirolitica o petrogenica). Questi risultati hanno confermato che la sorgente prevalente degli IPA nell'area del Fiume Tevere e del suo estuario è pirolitica.

Fig.8 Analisi delle componenti principali (PCA) della composizione di IPA nei campioni di acqua (fase disciolta e particolato sospeso) del fiume Tevere e del suo estuario.



4.4 Valutazione del rischio ecologico nei sedimenti

Al fine di valutare gli eventuali effetti tossici derivanti dalla presenza di IPA nei sedimenti del fiume Tevere e della sua foce, sono state confrontate le concentrazioni riscontrate nei campioni con i relativi livelli di effetto ecologico riportati nelle linee guida sulla qualità dei sedimenti SQG, compresi i valori ERL / ERM e TEL / PEL (Long et al., 1995; MacDonald et al., 1996).

Questi due gruppi di SQG sono definiti come:

- il range di effetti basso (ERL) / range di effetti medi (ERM)
- il livello di effetto soglia (TEL) / livello di effetti probabili (PEL).

I valori di ER-L e ER-M sono utili per un'analisi qualitativa dei sedimenti, in quanto forniscono indicazioni circa il loro stato di contaminazione in relazione ad eventuali effetti ecologici. Ciò permette quindi un'analisi precoce delle eventuali misure di sicurezza da intraprendere al fine di proteggere in modo efficace l'ambiente acquatico. ERLs e TELs rappresentano concentrazioni chimiche al di sotto della quale la probabilità di tossicità e altri effetti sono rari. Diversamente, gli ERM e PEL rappresentano la fascia media al di sopra dei quali gli effetti avversi si verificano frequentemente. ERLs-ERMs e TELs-PELs rappresentano un range di effetti possibili, entro i quali si verificano occasionalmente effetti negativi (Di Leonardo et al., 2014; Li et al., 2015a; Wang et al., 2015b; Adeleye et al., 2016).

Nel fiume Tevere, le concentrazioni totali di IPA nei campioni di sedimento sono inferiori ai valori TEL e ERL e significativamente inferiori ai valori PEL e ERM (Tabella 5).

In relazione ai singoli composti, le concentrazioni medie di IPA rilevate sono inferiori ai rispettivi valori PEL, mentre i valori del TEL sono stati superati per Acy nel 29%, per Ace nel 24%, per il Flu in 5% e per il DahA nell'86% di tutti i campioni, suggerendo che eventualmente si può verificare un effetto biologico avverso. Le concentrazioni di singoli IPA non hanno superato i rispettivi valori ERM, ma superano i valori ERL per il Flu nel 5% e per il DahA nel 10%. I risultati indicano che alcuni siti possono avere singoli IPA che occasionalmente provocano danni biologici, tuttavia il rischio ecologico da IPA nei sedimenti provenienti dal fiume Tevere e del suo estuario è basso.

Tabella 5 Confronto tra i valori di riferimento TEL, PEL, ERL e ERM ($\mu\text{g Kg}^{-1}$) per gli idrocarburi policiclici aromatici e i dati rilevati nel fiume Tevere e nella piattaforma continentale, Italia Centrale.

PAHs																	
	Nap	Acy	Ace	Flu	Phe	An	Fl	Py	BaA	Chr	BbF	BkF	BaP	DahA	BghiP	InP	ΣPAHs
TEL ^a	34.6	5.87	6.71	21.2	86.7	46.9	113	153	74.8	108	-	-	88.8	6.22	-	-	1684
Samples percentage over the TEL	0	29	24	5	0	0	0	0	0	0			0	86			0
PEL ^a	391	128	88.9	144	544	245	1494	1398	693	846	-	-	763	135	-	-	16770
Samples percentage over the PEL	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0			0	0			0
ERL ^b	160	44	16	19	240	85	600	665	261	384	-	-	430	63.4	-	-	4022
Samples percentage over the ERL	0	0	0	5	0	0	0	0	0	0			0	10			0
ERM ^b	2100	640	500	540	1500	1100	5100	2600	1600	2800	-	-	1600	260	-	-	44792
Samples percentage over the ERM	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0			0	0			0

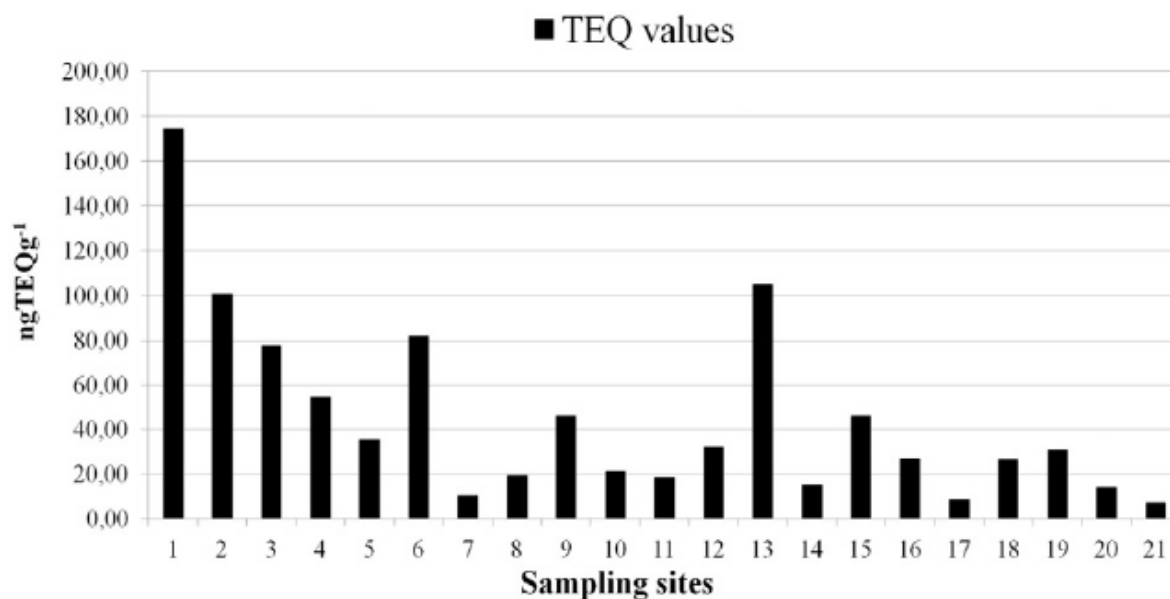
Molti paesi hanno sviluppato standard di qualità ambientale (EQS) per sostanze prioritarie e altri inquinanti nelle acque superficiali e costiere.

Sebbene è necessaria la verifica della conformità con le EC-EQS (Direttiva 2008/105 / CE, 2008) in acque superficiali con una media annua di concentrazioni mensili (DP+SPM), i nostri dati hanno mostrato che i valori medi della concentrazione di BaP e BkF+BbF nel fiume (12.2 e 24.8 ng L⁻¹ rispettivamente) sono inferiori ai valori EC-EQS (rispettivamente 50 e 30 ng L⁻¹), mentre il valore medio dei valori BghiP + InP (34.8 ng L⁻¹) è stato significativamente maggiore rispetto al valore EC-EQS di 2 ng L⁻¹, dimostrando che l'integrità ecologica del fiume fluviale è probabilmente a rischio.

La valutazione della tossicità dei sedimenti provenienti dal fiume Tevere e dal suo estuario è stata effettuata in base alla concentrazione totale di sette IPA cancerogeni.

La somma delle concentrazioni di questi IPA cancerogeni nei campioni di sedimenti variano da 16.3 ng g⁻¹ a 357.9 ng g⁻¹, con un valore medio di 94.4 ng g⁻¹, pari al 49.7% della concentrazione totale di IPA. I valori totali di TEQ per gli IPA calcolati per i campioni di sedimento variano da 7.05 ng g⁻¹ a 174.4 ng g⁻¹d.w., con una media di 45.3 ng g⁻¹d.w. Il valore più alto di TEQ è stato riscontrato nel sito 1 (Figura 9).

Fig.9 Valore totale di TEQ nei differenti siti di campionamento del fiume Tevere e del suo estuario.



Il livello medio di TEQ per gli IPA totali riscontrati nei campioni di sedimenti del fiume Tevere e del suo estuario è risultato inferiore a quello dei sedimenti di Bahia Blanca, Argentina (Oliva et al., 2015) e nei sedimenti del fiume Loira, Francia (Bertrand et al., 2015); ma è simile ai livelli riscontrati nei sedimenti del fiume Mithi, in India (Singare, 2015) e nei sedimenti del fiume Cauca, in Colombia (Sarria-Villa et al., 2016).

Ciò ha mostrato che i valori di TEQ del fiume Tevere e del suo estuario sono bassi e ciò indica che sussiste un minor rischio ecologico per il bacino del fiume Tevere.

CAPITOLO 5

CONCLUSIONI

Il presente lavoro fornisce dati esaustivi per una valutazione sulla presenza di IPA lungo il fiume Tevere e alle sue foci. Riporta, inoltre, un'analisi dettagliata sulla distribuzione degli IPA nel Mar Tirreno e, quindi nel Mar Mediterraneo fornendo informazioni utili circa le probabili fonti di contaminazioni da IPA nel fiume Tevere.

I risultati conseguiti rivelano che la concentrazione degli IPA nelle fasi disciolta (DP), nel particolato (SPM) e nel sedimento variano significativamente in relazione ai diversi siti campionati e in relazione alla stagione di campionamento.

Gli IPA a due e tre anelli sono risultati abbondanti nella fase disciolta, mentre si è riscontrata una maggiore presenza di IPA ad alto peso molecolare nei sedimenti.

Lo studio del rapporto tra i diversi IPA ha indicato che essi hanno principalmente un'origine pirolitica, suggerendo, quindi, che tale contributo derivi dai processi di combustione e dal traffico del veicolare.

Inoltre, nonostante le concentrazioni degli IPA in alcuni siti risultano al di sopra dei valori ERL e/o TEL (e al di sotto ERM e/o PEL) indicando possibili effetti negativi a livello ecologico, le concentrazioni di tossicità equivalente (TEQ) degli IPA cancerogeni suggeriscono che il rischio ecologico è abbastanza basso. I risultati della potenziale tossicità e la valutazione dell'effetto biologico indicano che i sedimenti superficiali del fiume Tevere e del suo estuario hanno un basso livello di rischio ecologico e bassa probabilità di inquinamento tossico. Le acque del Tevere

dovrebbero comunque essere monitorate regolarmente poiché gli IPA possono avere effetti negativi sia sull'ecosistema acquatico che sugli organismi.

BIBLIOGRAFIA

- Acquavita, A., Falomo, J., Predonzani, S., Tamberlich, F., Bettoso, N., Mattassi, G., 2014. The PAH level, distribution and composition in surface sediments from a Mediterranean lagoon: the Marano and Grado Lagoon (Northern Adriatic Sea, Italy). *Mar. Pollut. Bull.*
- Adeleye, A.O., Jin, H., Di, Y., Li, D., Chen, J., Ye, Y., 2016. Distribution and ecological risk of organic pollutants in the sediments and seafood of Yangtze Estuary and Hangzhou Bay, East China Sea. *Sci. Total Environ.*
- Bai, Y., Meng, W., Xu, J., Zhang, Y., Guo, C., Lv, J., Wan, J., 2014. Occurrence, distribution, environmental risk assessment and source apportionment of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in water and sediments of the Liaohe River Basin, China. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*
- Bajt, O., 2014. Aliphatic and polycyclic aromatic hydrocarbons in Gulf of Trieste sediments (northern Adriatic): potential impacts of maritime traffic. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*
- Baker, J.E., Eisenreich, S.J., Eadie, B.J., 1991. Sediment trap fluxes and benthic recycling of organic carbon, polycyclic aromatic hydrocarbons, and polychlorobiphenyl congeners in Lake Superior. *Environ. Sci. Technol.*
- Baumard, P., Budzinski, H., Michon, Q., Garrigues, P., Burgeot, T., Bellocq, J., 1998. Origin and bioavailability of PAHs in the Mediterranean Sea from mussel and sediment records. *Estuar. Coast. Shelf Sci.*
- Bebianno, M.J., Pereira, C.G., Rey, F., Cravo, A., Duarte, D., D'Errico, G., Regoli, F., 2015. Integrated approach to assess ecosystem health in harbor areas. *Sci. Total Environ.*
- Berrojalbiz, N., Dachs, J., Ojeda, M.J., Valle, M.C., Castro-Jiménez, J., Wollgast, J., Ghiani, M., Hanke, G., Zaldivar, J.M., 2011. Biogeochemical and physical controls on concentrations of polycyclic aromatic hydrocarbons in water and plankton of the Mediterranean and Black Seas. *Glob. Biogeochem.*

- Bertrand, O., Mondamert, L., Grosbois, C., Dhivert, E., Bourrain, X., Labanowski, J., Desmet, M., 2015. Storage and source of polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments downstream of a major coal district in France. *Environ. Pollut.*
- Bettinetti, R., Galassi, S., Quadroni, S., Volta, P., Capoccioni, F., Ciccotti, E., De Leo, G.A., 2011. Use of *Anguilla anguilla* for biomonitoring persistent organic pollutants (POPs) in brackish and riverine waters in Central and Southern Italy. *Water Air Soil Pollut.*
- Cabrerizo, A., Dachs, J., Moeckel, C., Ojeda, M.J., Caballero, G., Barceló, D., Jones, K.C., 2011. Ubiquitous net volatilization of polycyclic aromatic hydrocarbons from soils and parameters influencing their soil-air partitioning. *Environ. Sci. Technol.*
- Cavalcante, R.M., Sousa, F.W., Nascimento, R.F., Silveira, E.R., Freire, G.S., 2009. The impact of urbanization on tropical mangroves (Fortaleza, Brazil): evidence from PAH distribution in sediments. *J. Environ. Manag.*
- Deng, H., Peng, P., Huang, W., Song, J., 2006. Distribution and loadings of polycyclic aromatic hydrocarbons in the Xijiang River in Guangdong, South China. *Chemosphere.*
- Deng, G., Yang, W., Zhou, G., Li, Y., Liu, S., 2014. Heavy metals and polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments from the Shenzhen River, South China. *Environ. Sci. Pollut. Res. Int.*
- Di Lascio, A., Rossi, L., Carlino, P., Calizza, E., Rossi, D., Costantini, M.L., 2013. Stable isotope variation in macroinvertebrates indicates anthropogenic disturbance along an urban stretch of the river Tiber (Rome, Italy). *Ecol. Indic.*
- Di Leonardo, R., Mazzola, A., Tramati, C.D., Vaccaro, A., Vizzini, S., 2014. Highly contaminated areas as sources of pollution for adjoining ecosystems: the case of Augusta Bay (Central Mediterranean). *Mar. Pollut. Bull.*
- Directive 2008/105/EC of the European Parliament and of the Council of 16 December 2008 on environmental quality standards in the field of water policy, amending and subsequently repealing Council Directives 82/176/EEC, 83/513/EEC, 84/156/EEC, 84/491/EEC, 86/280/EEC and

amending Directive 2000/60/EC of the European Parliament and of the Council. Off. J. Eur. Union.

- Dudhagara, D.R., Rajpara, R.K., Bhatt, J.K., Gosai, H.B., Sachaniya, B.K., Dave, B.P., 2016. Distribution, sources and ecological risk assessment of PAHs in historically contaminated surface sediments at Bhavnagar coast, Gujarat, India. *Environ. Pollut.*
- Ekpo, B.O., Oyo-Ita, O.E., Oros, D.R., Simoneit, B.R., 2012. Distributions and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in surface sediments from the Cross River estuary, S.E. Niger Delta, Nigeria. *Environ. Monit. Assess.*
- Foster, K.L., Stern, G.A., Carrie, J., Bailey, J.N., Outridge, P.M., Sanei, H., Macdonald, R.W., 2015. Spatial, temporal, and source variations of hydrocarbons in marine sediments from Baffin Bay, Eastern Canadian Arctic. *Sci. Total Environ.*
- Galarneau, E., 2008. Source specificity and atmospheric processing of airborne PAHs: implications for source apportionment. *Atmos. Environ.*
- Guigue, C., Tedetti, M., Ferretto, N., Garcia, N., Méjanelle, L., Goutx, M., 2014. Spatial and seasonal variabilities of dissolved hydrocarbons in surface waters from the Northwestern Mediterranean Sea: results from one year intensive sampling. *Sci. Total Environ.*
- Guo, W., He, M., Yang, Z., Lin, C., Quan, X., Men, B., 2009. Distribution, partitioning and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in Daliao River water system in dry season China. *J. Hazard. Mater.*
- HELCOM, 1993. Second Baltic Sea pollution load compilation. Baltic Sea Environment Proceedings No. 45, Baltic Marine Environment Protection Commission. Helsinki, Finland. ISTAT, 2010. 6° censimento nazionale dell'agricoltura. Istituto Nazionale di Statistica.
- ISTAT, 2014. National Institute of Statistics, Population Housing Census.
- Kanzari, F., Syakti, A.D., Asia, L., Malleret, L., Piram, A., Mille, G., Doumenq, P., 2014. Distributions and sources of persistent organic pollutants (aliphatic hydrocarbons, PAHs, PCBs

and pesticides) in surface sediments of an industrialized urban river (Huveaune), France. *Sci. Total Environ.*

- Kanzari, F., Asia, L., Syakti, A.D., Piram, A., Malleret, L., Mille, G., Doumenq, P., 2015. Distribution and risk assessment of hydrocarbons (aliphatic and PAHs), polychlorinated biphenyls (PCBs), and pesticides in surface sediments from an agricultural river (Durance) and an industrialized urban lagoon (Berre lagoon), France. *Environ. Monit. Assess.*
- Katsoyiannis, A., Terzi, E., Cai, Q.Y., 2007. On the use of PAH molecular diagnostic ratios in sewage sludge for the understanding of the PAH sources. Is this use appropriate? *Chemosphere.*
- Legambiente, 2006. Monitoraggio sull'illegalità e sullo stato di salute dei fiumi italiani. <http://www.legambiente.it/contenuti/dossier/fiumi-e-legalita>
- León, V.M., García, I., Martínez-Gómez, C., Campillo, J.A., Benedicto, J., 2014. Heterogeneous distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in surface sediments and red mullet along the Spanish Mediterranean coast. *Mar. Pollut. Bull.*
- Lewis, M.A., Russell, M.J., 2015. Contaminant profiles for surface water, sediment, flora and fauna associated with the mangrove fringe along middle and lower eastern Tampa Bay. *Mar. Pollut. Bull.*
- Li, G., Xia, X., Yang, Z., Wang, R., Voulvoulis, N., 2006. Distribution and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in the middle and lower reaches of the Yellow River, China. *Environ. Pollut.*
- Li, J., Dong, H., Zhang, D., Han, B., Zhu, C., Liu, S., Liu, X., Ma, Q., Li, X., 2015a. Sources and ecological risk assessment of PAHs in surface sediments from Bohai Sea and northern part of the Yellow Sea, China. *Mar. Pollut. Bull.*
- Li, P., Xue, R., Wang, Y., Zhang, R., Zhang, G., 2015b. Influence of anthropogenic activities on PAHs in sediments in a significant gulf of low-latitude developing regions, the Beibu Gulf, South China Sea: distribution, sources, inventory and probability risk. *Mar. Pollut. Bull.*

- Lima, A.L.C., Farrington, J.W., Reddy, C.M., 2005. Combustion-derived polycyclic aromatic hydrocarbons in the environment. A review. *Environ. Forensic.*
- Lipiatou, E., Tolosa, I., Simó, R., Bouloubassi, I., Dachs, J., Marti, S., Sicre, M.A., Bayona, J.M., Grimalt, J.O., Saliot, A., Albaiges, J., 1997. Mass budget and dynamics of polycyclic aromatic hydrocarbons in the Mediterranean Sea. *Deep Sea Res.*
- Liu, Y., Beckingham, B., Ruegner, H., Li, Z., Ma, L., Schwientek, M., Xie, H., Zhao, J., Grathwohl, P., 2013. Comparison of sedimentary PAHs in the rivers of Ammer (Germany) and Liangtan (China): differences between early and newly industrialized countries. *Environ. Sci. Technol.*
- Liu, Z., He, L., Lu, Y., Su, J., Song, H., Zeng, X., Yu, Z., 2015. Distribution, source, and ecological risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in surface sediments from the Hun River, northeast China. *Environ. Monit. Assess.*
- Long, E.R., MacDonald, D.D., Smith, S.L., Calder, E.D., 1995. Incidence of adverse biological effects within ranges of chemical concentrations in marine and estuarine sediments. *Environ. Manag.*
- Lv, J., Xu, J., Guo, C., Zhang, Y., Bai, Y., Meng, W., 2014. Spatial and temporal distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in surface water from Liaohe River Basin, northeast China. *Environ. Sci. Pollut. Res. Int.*
- Ma, W.L., Liu, L.Y., Qi, H., Zhang, Z.F., Song, W.W., Shen, J.M., Chen, Z.L., Ren, N.Q., Grabuski, J., Li, Y.F., 2013. Polycyclic aromatic hydrocarbons in water, sediment and soil of the Songhua River Basin, China. *Environ. Monit. Assess.*
- MacDonald, D.D., Carr, R.S., Calder, F.D., Long, E.R., 1996. Development and evaluation of sediment quality guidelines for Florida coastal waters. *Ecotoxicology.*
- Malik, A., Verma, P., Singh, A.K., Singh, K.P., 2011. Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in water and bed sediments of the Gomti River, India. *Environ. Monit. Assess.*

- Minissi, S., Caccese, D., Passafiume, F., Grella, A., Eleonora, C., Rizzoni, M., 1998. Mutagenicity (micronucleus test in *Vicia faba* root tips), polycyclic aromatic hydrocarbons and heavy metal content of sediments collected in Tiber river and its tributaries within the urban area of Rome.
- Moeckel, C., Monteith, D.T., Llewellyn, N.R., Henrys, P.A., Pereira, M.G., 2013. Relationship between the concentrations of dissolved organic matter and polycyclic aromatic hydrocarbons in a typical U.K. upland stream. *Environ. Sci. Technol.*
- Montuori, P., Triassi, M., 2012. Polycyclic aromatic hydrocarbons loads into the Mediterranean Sea: estimate of Sarno River inputs. *Mar. Pollut. Bull.*
- Mozeto, A.A., Yamada, T.M., De Morais, C.R., Do Nascimento, M.R., Fadini, P.S., Torres, R.J., Sueitt, A.P., De Faria, B.M., 2014. Assessment of organic and inorganic contaminants in sediments of an urban tropical eutrophic reservoir. *Environ. Monit. Assess.*
- Mzoughi, N., Chouba, L., 2011. Distribution and partitioning of aliphatic hydrocarbons and polycyclic aromatic hydrocarbons between water, suspended particulate matter, and sediment in harbours of the west coastal of the Gulf of Tunis (Tunisia). *J. Environ. Monit.*
- Nagy, A.S., Szabó, J., Vass, I., 2014. Occurrence and distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in surface water and sediments of the Danube River and its tributaries, Hungary. *J. Environ. Sci. Health A Tox. Hazard. Subst. Environ. Eng.*
- Nisbet, I.C., LaGoy, P.K., 1992. Toxic equivalency factors (TEFs) for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs). *Regul. Toxicol. Pharmacol.*
- Oliva, A.L., Quintas, P.Y., La Colla, N.S., Arias, A.H., Marcovecchio, J.E., 2015. Distribution, sources, and potential ecotoxicological risk of polycyclic aromatic hydrocarbons in surface sediments from Bahía Blanca Estuary, Argentina. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.*
- Patrolecco, L., Ademollo, N., Capri, S., Pagnotta, R., Polesello, S., 2010. Occurrence of priority hazardous PAHs in water, suspended particulate matter, sediment and common eels (*Anguilla anguilla*) in the urban stretch of the River Tiber (Italy). *Chemosphere.*

- Patrolecco, L., Capri, S., Ademollo, N., 2015. Occurrence of selected pharmaceuticals in the principal sewage treatment plants in Rome (Italy) and in the receiving surface waters. *Environ. Sci. Pollut. Res. Int.*
- Pérez-Fernández, B., Viñas, L., Franco, M.Á., Bargiela, J., 2015. PAHs in the Ría de Arousa (NW Spain): a consideration of PAHs sources and abundance. *Mar. Pollut. Bull.*
- Perra, G., Pozo, K., Guerranti, C., Lazzeri, D., Volpi, V., Corsolini, S., Focardi, S., 2011. Levels and spatial distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in superficial sediment from 15 Italian marine protected areas (MPA). *Mar. Pollut. Bull.*
- Santana, J.L., Massone, C.G., Valdés, M., Vazquez, R., Lima, L.A., Olivares-Rieumont, S., 2015. Occurrence and source appraisal of polycyclic aromatic hydrocarbons (pahs) in surface waters of the Almendares River, Cuba. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.*
- Sarria-Villa, R., Ocampo-Duque, W., Páez, M., Schuhmacher, M., 2016. Presence of PAHs in water and sediments of the Colombian Cauca River during heavy rain episodes, and implications for risk assessment. *Sci. Total Environ.*
- Siemers, A.K., Mänz, J.S., Palm, W.U., Ruck, W.K., 2015. Development and application of a simultaneous SPE-method for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), alkylated PAHs, heterocyclic PAHs (NSO-HET) and phenols in aqueous samples from German rivers and the North Sea. *Chemosphere.*
- Singare, P.U., 2015. Studies on polycyclic aromatic hydrocarbons in surface sediments of Mithi River near Mumbai, India: assessment of sources, toxicity risk and biological impact. *Mar. Pollut. Bull.*
- Song, X., Hu, X., He, M., Liang, R., Li, Y., Li, F., 2013. Distribution and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in the surface water of Taizi River, Northeast of China. *Environ. Monit. Assess.*

- Steen, R.J.C.A., van der Baart, M., Hiep, B., van Hattum, W.P., Cono, W.P., Brinkman, U.A.T., 2001. Gross fluxes and estuarine behaviour of pesticides in the Scheldt estuary (1995–1997). *Environ. Pollut.*
- Sun, J.H., Wang, G.L., Chai, Y., Zhang, G., Li, J., Feng, J., 2009. Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in Henan Reach of the Yellow River, Middle China. *Ecotoxicol. Environ. Saf.*
- Tavakoly Sany, S.B., Hashim, R., Salleh, A., Rezayi, M., Mehdinia, A., Safari, O., 2014. Polycyclic aromatic hydrocarbons in coastal sediment of klang strait, Malaysia: distribution pattern, risk assessment and sources. *PLoS One*.
- Tobiszewski, M., Namiesnik, J., 2012. Review – PAH diagnostic ratios for the identification of pollution emission sources. *Environ. Pollut.*
- Tuncel, S.G., Topal, T., 2015. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in sea sediments of the Turkish Mediterranean coast, composition and sources. *Environ. Sci. Pollut. Res. Int.*
- UNEP/MAP, 2004. Guidelines for river (including estuaries) pollution monitoring programme for the Mediterranean region. MAP Technical Reports Series No. 151. UNEP/MAP, Athens.
- USEPA, 2012. (US Environmental Protection Agency). Regional screening levels for chemical contaminants at superfund sites. Regional Screening Table. User's Guide.
- Wakeham, S.G., Canuel, E.A., 2015. Biogenic polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments of the San Joaquin River in California (USA), and current paradigms on their formation. *Environ. Sci. Pollut. Res. Int.*
- Walling, D.E., Webb, B.W., 1985. Estimating the discharge of contaminants to coastal waters by rivers: some cautionary comments. *Mar. Pollut. Bull.*
- Wang, M., Wang, C., Hu, X., Zhang, H., He, S., Lv, S., 2015a. Distributions and sources of petroleum, aliphatic hydrocarbons and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in surface sediments from Bohai Bay and its adjacent river, China. *Mar. Pollut. Bull.*

- Wang, Y.B., Liu, C.W., Kao, Y.H., Jang, C.S., 2015b. Characterization and risk assessment of PAH-contaminated river sediment by using advanced multivariate methods. *Sci. Total Environ.*
- Wilcke, W., 2007. Global patterns of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in soil. *Geoderma*
- Wu, Y., Wang, X., Li, Y., Ya, M., Luo, H., Hong, H., 2015. Polybrominated diphenyl ethers, organochlorine pesticides, and polycyclic aromatic hydrocarbons in water from the Jiulong River estuary, China: levels, distributions, influencing factors, and risk assessment. *Environ. Sci. Pollut. Res.*
- Yancheshmeh, R.A., Bakhtiari, A.R., Mortazavi, S., Savabieasfahani, M., 2014. Sediment PAH: contrasting levels in the Caspian Sea and Anzali Wetland. *Mar. Pollut. Bull.*
- Yu, W., Liu, R., Xu, F., Shen, Z., 2015. Environmental risk assessments and spatial variations of polycyclic aromatic hydrocarbons in surface sediments in Yangtze River estuary, China. *Mar. Pollut. Bull.*
- Yunker, M.B., Macdonald, R.W., Vingarzan, R., Mitchell, R.H., Goyette, D., Sylvestre, S., 2002. PAHs in the Fraser River basin: a critical appraisal of PAH ratios as indicators of PAH source and composition. *Org. Geochem.*
- Zhang, Q., Pei, G., Liu, G., Li, H., Gao, L., 2015. Distribution and photochemistry of polycyclic aromatic hydrocarbons in the Baotou section of the Yellow River during winter. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.*
- Zhao, X., Ding, J., You, H., 2014. Spatial distribution and temporal trends of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in water and sediment from Songhua River, China. *Environ. Geochem. Health.*
- Zhao, X., Qiu, H., Zhao, Y., Shen, J., Chen, Z., Chen, J., 2015. Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in surface water from the upper reach of the Yellow River, Northwestern China. *Environ. Sci. Pollut. Res. Int.*

- Zheng, B., Wang, L., Lei, K., Nan, B., 2016. Distribution and ecological risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons in water, suspended particulate matter and sediment from Daliao River estuary and the adjacent area, China. *Chemosphere*.
- Zhi, H., Zhao, Z., Zhang, L., 2015. The fate of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and organochlorine pesticides (OCPs) in water from Poyang Lake, the largest freshwater lake in China. *Chemosphere*.